

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-202483

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 2 3 C 18/18

H 0 5 K 3/18

3/42

B 7511-4E

A 7511-4E

審査請求 未請求 請求項の数51(全 19 頁)

(21)出願番号 特願平4-131742

(22)出願日 平成4年(1992)4月24日

(31)優先権主張番号 6 9 1 5 6 5

(32)優先日 1991年4月25日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591142895

シツブライ・カンパニー・インコーポレイ
テッド

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・
02162、ニュートン、ワシントン・ストリ
ート・2300

(72)発明者 ジェフリー・エム・カルバート

アメリカ合衆国、バージニア・22015、パ
ーク、ウィルミントン・ドライブ・6033

(74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無電解金属化方法と組成物

(57)【要約】

【構成】 無電解金属化方法と製造される物品に係る。
素地に化学結合している配位基の使用を含む、無電解金
属化触媒と配位することが可能な化学基の使用を特徴と
し、該素地を無電解金属化溶液と接触させて金属析出物
を形成させる。

【効果】 従来のフォトリソットによるパターン形成段
階を使用せずに選択的な金属化を行うための手段を提供
し、直接的で且つ簡便な方法で高分解能の金属パターン
の作製を可能にする。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無電解金属化方法であって、

- (a) 無電解金属化触媒に配位することが可能である化学配位基を1つ以上含む素地であって、前記化学配位基の少なくとも一部分がその素地に結合されている素地を与える段階と、
- (b) 前記素地を無電解金属化触媒と接触させる段階と、
- (c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を無電解金属化溶液と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項2】 前記素地がその上に1つ以上の薄膜層を有し、前記1つ以上の薄膜層が前記化学配位基を含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】 適用された1つ以上の薄膜層が約1~10個の分子の複合厚さを有する請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記金属化触媒が実質的にスズを含まない触媒である請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記金属化触媒がパラジウム触媒である請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記化学基が、芳香族ヘテロ環、チオール、ホスフィノ、カルボキシラート、及びニトリルのグループから選択される1つ以上の部分を含む請求項1に記載の方法。

【請求項7】 前記化学基が、ピリジルとエチレンジアミンのグループから選択される1つ以上の部分を含む請求項1に記載の方法。

【請求項8】 前記無電解金属化溶液のめっき金属が、コバルト、ニッケル、銅、金、白金、パラジウム、パーマロイ、及びこれらの合金のグループから選択される請求項1に記載の方法。

【請求項9】 前記素地の表面を前記無電解金属化触媒溶液と接触させる請求項1に記載の方法。

【請求項10】 前記溶液が、パラジウム触媒とアニオンと緩衝剤を含む水性溶液である請求項9に記載の方法。

【請求項11】 前記素地が1つ以上の細管構造である請求項1に記載の方法。

【請求項12】 前記細管が、約0.2~0.3ミクロンの直径と、約5~50ナノメートルの壁厚さを有する請求項11に記載の方法。

【請求項13】 前記細管が1つ以上の脂質化合物からなる請求項11に記載の方法。

【請求項14】 無電解金属化方法であって、

- (a) 無電解金属化触媒に対する素地の反応性を選択的に変化させる段階と、
- (b) 前記素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階と、
- (c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を無電解金属化溶液と接触させる段階を含む前記方法。

2

【請求項15】 前記素地が無電解金属化触媒に配位することが可能な化学基を含み、前記素地の反応性を前記化学基の選択処理によって変性させる請求項14に記載の方法。

【請求項16】 前記化学基の少なくとも一部分が前記素地に結合される請求項15に記載の方法。

【請求項17】 前記化学基の処理が、前記無電解金属化触媒に対する前記化学基の反応性を選択的に低下させる請求項15に記載の方法。

10 【請求項18】 前記素地の反応性をその素地の選択処理によって変性させる方法であって、前記選択処理が、無電解触媒に配位することが可能な化学基を、前記素地の選択された区域上に与える、請求項14に記載の方法。

【請求項19】 前記素地の反応性を化学放射線の使用によって変化させる請求項14に記載の方法。

【請求項20】 前記素地がその上に1つ以上の薄膜層を有し、前記1つ以上の薄膜層が前記化学配位基を含む請求項15に記載の方法。

20 【請求項21】 前記1つ以上の薄膜層が超薄膜である請求項20に記載の方法。

【請求項22】 前記1つ以上の薄膜層が、前記素地に付着可能な1つ以上の化学基を含む請求項21に記載の方法。

【請求項23】 前記化学基が、芳香族ヘテロ環、チオール、ホスフィノ、カルボキシラート、及びニトリルのグループから選択される1つ以上の部分を含む請求項15に記載の方法。

30 【請求項24】 前記化学基が、ピリジルとエチレンジアミンのグループから選択される1つ以上の部分を含む請求項15に記載の方法。

【請求項25】 前記金属化触媒が実質的にスズを含まない触媒である請求項14に記載の方法。

【請求項26】 前記金属化触媒がパラジウム触媒である請求項14に記載の方法。

【請求項27】 前記金属化触媒が、二塩化ビス-(ベンゾニトリル)パラジウム、二塩化パラジウム、及びPdCl₄²⁻の塩のグループから選択される請求項14に記載の方法。

40 【請求項28】 前記素地の少なくとも一部分が、誘電材料、伝導材料、及び半導体材料のグループから選択される1つ以上の材料を含む請求項14に記載の方法。

【請求項29】 前記無電解金属化溶液のめっき金属が、コバルト、ニッケル、銅、金、白金、パラジウム、パーマロイ、及びこれらの合金のグループから選択される請求項14に記載の方法。

【請求項30】 前記素地を前記無電解金属化触媒の溶液と接触させる請求項14に記載の方法。

50 【請求項31】 前記溶液が、パラジウム触媒とアニオンと緩衝剤を含む水性溶液である請求項30に記載の方法。

(3)

3

【請求項32】 無電解金属化方法であって、

(a) 無電解金属化触媒と配位することが可能な1つ以上の化学基を素地上に与えるために、その素地を変性する段階と、

(b) 前記素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階と、

(c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を無電解金属化溶液と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項33】 前記化学基の少なくとも一部分が前記素地と化学結合される請求項32に記載の方法。

【請求項34】 前記化学基が、芳香族ヘテロ環、チオール、ホスフィノ、カルボキシレート、及びニトリルのグループから選択される1つ以上の部分を含む請求項32に記載の方法。

【請求項35】 前記変性段階が、前記素地の化学基を加水分解することを含む請求項32に記載の方法。

【請求項36】 前記素地の表面がポリイミド材料を含む請求項32に記載の方法。

【請求項37】 前記変性段階が、熱分解を含む請求項32に記載の方法。

【請求項38】 前記変性段階が、前記素地を化学放射線で処理することを含む請求項32に記載の方法。

【請求項39】 前記変性段階が、前記素地に光子又はイオンを照射することを含む請求項32に記載の方法。

【請求項40】 選択的にパターン形成された無電解金属析出物を形成するために、前記素地を選択的に変性させる請求項32に記載の方法。

【請求項41】 無電解金属化方法であって、

(a) 無電解金属化触媒と配位することが可能で且つその少なくとも一部分が素地との接触後にその素地に結合される化学基と、その素地の少なくとも一部分を接触させる段階と、

(b) 前記素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階と、

(c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を無電解金属化溶液と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項42】 プリント配線板のスルーホールを金属化するために使用される請求項41に記載の方法。

【請求項43】 更に、前記無電解金属化触媒に対する前記素地の反応性を選択的に変化させる段階をも含む請求項41に記載の方法。

【請求項44】 無電解金属化方法であって、

(a) 素地の少なくとも一部分を、その素地に結合することが可能な化学基と接触させる段階と、

(b) 前記無電解金属化触媒に配位可能な1つ以上の化学基と前記素地を接触させ、該配位する化学基の少なくとも一部分が前記素地に結合している基と反応してそれらの間に化学結合を形成させる段階と、

4

(c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項45】 プリント配線板のスルーホールを金属化するために使用される請求項44に記載の方法。

【請求項46】 適切な量の PdCl_4^{2-} とアニオンを含む水性無電解金属化触媒溶液。

【請求項47】 更に緩衝剤も含む請求項46に記載の触媒溶液。

【請求項48】 無電解金属化触媒に配位することが可能であり且つその化学基の少なくとも一部分がその素地に結合される素地化学基の画像パターンの形に、素地上に金属析出物を有する製造物品。

【請求項49】 前記素地化学基が、芳香族ヘテロ環、チオール、ホスフィノ、カルボキシレート、及びニトリルのグループから選択される1つ以上の部分を含む請求項48に記載の物品。

【請求項50】 前記素地化学基が、ピリジルとエチレンジアミンのグループから選択される1つ以上の部分を含む請求項48に記載の製造物品。

【請求項51】 前記金属析出物が、実質的にスズを含まない金属化触媒を使用して無電解的に付与される請求項48に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】これは、1987年3月6日に出願された先行の米国特許出願No. 07/022,439と、1988年4月14日に出願された先行の米国特許出願No. 07/182,123の一部継続出願に係る。

【0002】

【産業上の利用分野】本発明は、無電解金属化方法とその関連の製造物品に係わり、更に特に、本発明は、無スズ触媒を含む様々な無電解金属化触媒と配位することが可能な素地化学基の使用と、そうした配位基の使用による選択的な無電解めっきに係わる。

【0003】

【従来の技術】無電解金属化方法は、典型的には多数の複雑な処理段階を必要とする。例えば、その両方が本明細書に参考として組み入れられる、C. R. Shipley, J. r., Plating and Surface Finishing, vol. 71, pp. 92-99 (1984)と、Metals and Plastics Publications, Inc.によって出版されたMetal Finishing Guidebook and Directory, vol. 86 (1988)とにおける無電解めっきの記事を参照されたい。ポリマー素地の金属化のための典型的な方法の1つは、次の順序でコロイド性パラジウム／スズ触媒を使用する。(1)素地表面の予備清浄化、(2)例えばクロム酸を基剤とする溶液を用いたマイクロエッチング、(3)そのエッチングされた素地表面の予備処理、(4)その予備処理された素地表面上へのパラジウム／スズ触媒の吸着、(5)その吸着された触媒を変性し活性化するための、促進剤による処理、及び(6)無電解

5

めっき溶液による処理。例えば、米国特許第 4,061,588 号と同第3,011,920号を参照されたい。幾つかの基礎研究が、これとその関連の無電解法に関して行われてきた。例えば、J. Horkans, I. Electrochem. Soc., 130, 311(1983) と、T. Osaka他, I. Electrochem. Soc., 127, 1021 (1980)と、R. Cohen他, I. Electrochem. Soc., 120, 502 (1973) と、N. Feldstein他, I. Electrochem. Soc., 119, 668 及び1486 (1972) を参照されたい。

【0004】このようなPd/Sn 触媒の正確な組成と構造は未だ確認されておらず、Pd/Sn コロイドが素地に付着する詳細なメカニズムは完全には解明されていないが、次の事柄が知られており及び／又は現在のところ仮定されている。パラジウムスズ無電解触媒は典型的には、過剰な塩化物イオンを含む酸性水溶液中で多モルの塩化スズ(II)と塩化パラジウムを混合することによって生成される。Sn(II)は、恐らくはPd/Sn 錯体中のスフェア中でのレドックス反応を経由して、Pd(II)種を還元し、その結果として、より低密度のスズポリマー層中に高密度の金属コアを有するコロイド懸濁液が得られる。このコロイドの中心部分は、Pd₃Snであると報告されている化学量論的金属間化合物で作られる。この内部コアは、原則的にゼロ又は+1の酸化状態にあるパラジウム原子を20個まで含むクラスターであると考えられている。この内部コアが、無電解金属析出をもたらす初期金属還元における実際上の触媒である。

【0005】随伴する塩化物イオンと共にオキシ架橋及び／又はヒドロキシ架橋されたオリゴマーとポリマーの外殻を形成する、加水分解スズ(II)種とスズ(IV)種の層が、前記コアの周りを囲んでいる。この層は、β-スズ酸として知られている。このコロイド懸濁液の組成は、Pdに比べて高濃度(多モル過剰)のスズ(II)イオンを含み、このイオンは加水分解を続け、初期に形成されたコロイド粒子の外部表面上に、より重合度の高いオリゴマーを形成する。従って、外部スズ殻の厚さと重合度は時間と共に変化する。その結果として得られるコロイド粒子は負の実効電荷を有する。

【0006】活性化プロセスとして当業者に公知のように、外部ポリマー外殻の付着特性が、めっきされるべき素地に前記触媒を付着させる。外部スズ殻の負の電荷によって、その特有な素地付着を生じさせるコロイドが凝集することが防止される。Sn(II)の還元力は、めっきを開始するのに必要な低原子価Pd状態に前記触媒コアを維持する酸化防止／保護層として作用する。活性化の後に、前記触媒コアを露出させる促進段階が行われる。この促進は、様々な手段によって、例えば、可溶性SnCl₄2-を形成するために高い塩化物イオン濃度でスズ(II)保護層を溶解することという「サブトラクティブ」(Subtractive)タイプの手段によって、又は、外界からの酸素に露出することによって前記殻を溶解度のより高いSn

(4)

6

(IV)へと酸化することによって、達成可能である。

「アディティブ(additive)」タイプの促進方法も知られている。例えば欧州特許出願第 90105228.2 号は、PdCl₂の酸性溶液を完全な吸収コロイドに塗布することを開示する。その粒子のスズ(II)ポリマー層がパラジウムイオンを系中で還元し、めっきがその上に生じることが可能な金属Pd析出物を形成する。

【0007】活性化の後に、その素地が無電解めっき溶液中に浸漬される。典型的な無電解金属めっき溶液は、析出されるべき金属の可溶性イオンと還元剤を含み、更には、望ましいめっき速度と析出形態と他の特徴を有する安定した浴を得るために必要とされるような他の配位子と塩と添加剤を含む。一般的な還元剤として、次亜リン酸塩イオン(H₂PO₂⁻)、ホルムアルデヒド、ヒドラジン、ジメチルアミン-ボランが挙げられる。還元体は、前記触媒コアにおいて不可逆的に反応し、活性水素種、恐らくは水素化パラジウムを生成する。この表面水素も、浴中の可溶性金属錯体に電子を移動させて触媒の上部表面上に金属析出物を生じさせる強力な還元体であり、この金属析出物は、最終的には、外部溶液に対する接触を遮断するのに十分のように触媒コアを覆う。銅、ニッケル、コバルトのようなある種の析出物の場合には、その発生期の層自体が、水素で「充填」され、金属イオンを金属に還元し続け、活性化された表面上に無電解析出物の「自己触媒的」累積をもたらすことが可能である。競合反応の形で、表面水素原子が結合し、H₂気体を放出する。この後者の反応が完全に抑制されたことはない。従って、無電解浴中の利用可能な還元当量の全てが、金属析出のために完全に使用し得るわけではない。適正に触媒された表面の場合には、無電解金属めっき溶液の選択は、伝導率、磁気特性、延性、粒度と粒子構造、耐蝕性のような、その析出物の望ましい特性によって決定される。

【0008】そうしたパラジウムスズ触媒系は、幾つかの制約を与える。少なくとも3つの段階が、即ち、活性化段階と促進段階とめっき段階が必要である。均一なめっきを与えるために、素地の前処理段階と他の追加の段階が必要であることが多い。更に、コロイド触媒は容易に酸化され、スズ(II)イオンも、Sn(II)塩の規則的な添加によって補充されなければならない。更に、そのコロイドの大きさが、充填密度を決定し、従って、例えば大きさ約1,000 オングストローム未満の物体のような微小な物体の均一なめっきを困難にする可能性がある。「サブトラクティブ」タイプの促進においては、素地表面への付着をもたらすスズ(II)殻部分を溶解することなしにそのパラジウムコアを露出させるという、正確で且つ往々にして困難なバランスを必要とする。更に、Pd/Sn 触媒の素地付着は、相対的に非特異的な現象であることが発見されている。例えば、この触媒は、滑らかなフォトリソ被覆に対しては不十分にしか付着

(5)

せず、従って、より粗い表面とするための予備エッチング段階を必要とし、それによって処理時間とコストが増大してしまう。高分解能リソグラフィーのような数多くの状況では、そうした予備エッチングは不可能である。更に、幾つかの材料は、「コロイドと親和力を持たない(colloidophobic)」ものであり、即ち、Pd/Sn 触媒が吸着されない材料である。これらの材料は、シリカ、特定の金属、幾つかのプラスチックを含む。

【0009】最近、パラジウム触媒と、ポリアクリル酸又はポリアクリルアミドの素地被覆を一般的に使用する、幾つかの無電解めっき方法が報告されている。本明細書に全て参考として組み入れられる米国特許第 4,981,715号と、同第 4,701,351号と、Jackson, J. Electrochem. Soc., 135, 3172-3173 (1988) を参照されたい。

【0010】パターン形成された金属化画像を生じさせる一般的方法は、フォトレジスト被覆の使用を含む。別の金属化方法では、フォトレジストを素地表面に適用し、そのレジストを露光して、そのフォトレジスト被覆に選択的溶解可能部分をもたらし、その選択された素地表面部分を露出させるために現像剤を使用し、これらの選択部分を金属化し、その後で残留レジストを素地表面から取り去る。概括的には、本明細書に参考として組み入れた、Coombs, Printed Circuits Handbook, ch. 11 (McGraw Hill 1988) を参照されたい。プリント/エッチング方法は、回路線の製作の場合に、回路図形を画定するためにフォトレジストを使用して銅層が選択的に化学エッチングされるサブトラクティブ法である。より高性能の応用物の場合には、その回路側壁が均一で且つ概ね垂直であることが重要である。しかし、プリント/エッチング方法には分解能の限界があり、この分解能の限界は、この方法の「サブトラクティブ」的特徴に固有である。

【0011】

【発明の構成】本発明は、従来の系の数多くの限界を克服する無電解金属めっき触媒系を含む。本発明の1つの側面において、無電解めっき触媒に配位することが可能であり且つその化学基の少なくとも一部分がその素地に化学的に結合される1つ以上の化学基を有する素地を提供する段階と、この素地を前記無電解金属めっき触媒と接触させる段階と、前記素地上に金属析出物を形成するために、無電解金属めっき溶液と前記素地を接触させる段階を含む方法が提供される。これらの化学基は、例えば素地に共有結合的に結合させられることが可能である。

【0012】別の好ましい側面では、本発明は、選択的な無電解金属化のための方法を提供し、この方法は、無電解金属化触媒に対する素地の反応性を選択的に変化させる段階と、この素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階と、前記素地上に選択的な無電解析出物を形成

8

するために、無電解金属化溶液と前記素地を接触させる段階を含む。この素地の反応性は、例えば、配位基又は前駆体基の異性化反応、光開裂反応 (photocleavage)、その他の変換による素地上の触媒配位基又はその前駆体の選択処理によって、変化させることが可能である。そうした直接的な変性は、従来の選択的めっき技術よりもさらに直接的で且つ簡便な形で選択的めっきを可能にする。

【0013】特に、本発明は、フォトレジストを使用しない、又は、吸着タイプの含スズめっき触媒を使用しない、選択的無電解めっき法を提供する。

【0014】無電解触媒に配位することが可能な1つ以上の化学基は、様々な手段によって備えられる。素地の形成材料が触媒配位基を含んでいてもよく、例えばポリビニルピリジン素地やアルミナ素地であってよい。そうした配位基を本来的に有しない素地は、配位基を備えるために処理されてよい。例えば、配位基の供給源が、その素地の形成材料の1つとして調合されてよい。この代わりに、素地は、適切な処理を受けることによって、必要な触媒配位基を与える適切な前駆体基を含んでいてもよい。このような処理は、その特定の配位基に応じて様々であろうが、例えば前駆体基の熱分解、化学試薬による処理、異性化や光開裂のような光化学的変性、及びプラズマエッチングを含む。更に、このような処理方法は、配位基がそれに結合可能なヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基他のような前駆体基を与えることが可能である。更に、配位化学基とその前駆体は、その配位基を含む化合物又は組成物と素地表面の少なくとも一部分を接触させることによって、付与することが可能であり、そうした配位基は、例えば化学的及び/又は物理的な相互作用によって、その素地表面に十分良好に付着することが好ましい。化学結合の形成が、素地付着手段として使用される場合には、素地付着と触媒配位の作用が、単一の分子の付与によって、又は、多数の分子を付与したのちそれらの間の結合によって実現されてもよい。

【0015】一般的に優れた触媒活性を与えるので、パラジウム (II) の化合物や組成物と好ましくは一緒に、無スズ触媒を含む、様々な金属化触媒が使用し得る。素地は、例えば水性溶液又は有機溶剤溶液のような金属化触媒溶液で処理されることが好ましい。その触媒溶液の安定性を強化し、それによって適切な触媒活性を与え、更にはその触媒溶液の容易な使用と貯蔵を実現するために、その触媒溶液は、補助的な配位子、塩、緩衝剤のような他の材料を含むことが好ましい。

【0016】本発明に従って無電解めっきされる素地は、伝導性材料、半導体材料、非導電性材料、更に特に、プリント配線板又はその先駆物のような電子実装基板のような、様々な材料であってよい。本発明の好ましい側面では、本発明は、脂質細管微細構造 (lipid tubul

9

e microstructure)の金属化のために使用される。例えばコバルト、ニッケル、銅、金、パラジウム、及び様々な合金のような広範囲の金属が、本発明によって無電解めっき可能であると考えられている。

【0017】当業者には明らかなように、本発明の顕著な利点は、吸着に基づく従来のPd/Snコロイド触媒系に比較して、より少なく且つより単純な処理段階しか必要としない無電解触媒系と、無スズ触媒を含む、より安定で且つ取扱い易い触媒の使用と、より高密度で開始されるめっき及び均一性と選択性がより一層高いめっきを可能にする、触媒の素地付着性の改善を含む。本発明は、素地配位基の選択的パターン形成を可能にし、それによって、従来のフォトレジストのパターン形成段階を使用することなしに、選択的な金属析出を可能にする。

【0018】本発明の無電解金属化触媒と素地化学基との間の相互作用に関して本明細書で使用される術語「配位する(ligate)」や「配位する(ligating)」や「配位(ligation)」は、誘引(attraction)、結合(binding)、錯体形成(complexing)、キレート形成(chelating)、又は、封鎖(sequestering)の性質と度合の如何に係わらず、その触媒と素地化学基との間のあらゆる誘引、結合、錯体形成、キレート形成、又は、封鎖を意味する。

【0019】本発明によってめっき可能な素地又は素地表面の多くは、無電解めっき触媒に配位することが可能な化学基又はその化学基の適切な前駆体を本来的に含む。例えば、ポリビニルピリジン薄膜は、触媒配位基として働くピリジン側鎖を有し、そうした化学基を本来的に含む。本明細書中で述べるように、ピリジン基は、パラジウム触媒にとって特に好ましい配位基であることが見い出された。配位基としてのピリジン部分に関しては、本明細書に参考として組み入れられるCalvert他、*Inorganic Chemistry*, 21, 3978 (1982)を参照されたい。同様に、酸化アルミニウムを含む素地は、アルミナのAlO基及びAlOH基によってパラジウム触媒に結合する。更に、配位材料は、その素地の唯一の成分である必要はない。従って、その触媒と配位するのに十分な配位部分が素地表面に与えられるならば、その配位材料を、素地を形成する数多くの成分の1つとして物理的にブレンドしてよい。

【0020】そうしたブレンド方法において生じる可能性がある欠点は、第2の材料を多量に混入することがその原材料の薄膜形成特性又はその他の特性を損なう可能性があるということである。この問題の実現可能な解決策は、配位成分と界面活性剤の相対的な溶解度/極性の適正な選択によって、原材料の中に、界面活性剤の形の配位成分を混入することである。僅かのパーセントの界面活性剤を塊状材料の中に混入させることによって、その配位成分の表面濃度を高くすることが可能となる。類似の方法がフォトレジスト技術で使用されてきたが、この方法では、その界面活性剤の高い表面濃度による表面

(6)

10

張力の低下によって薄膜の平面性を増大させる目的で、少量の界面活性剤がフォトレジストの中に調合される。

【0021】適切な配位基を本来的に持たない数多くの素地を、必要な配位基を有するように容易に変性することが可能である。素地の変性方法は、熱分解、1つ以上の化学試薬との素地表面の反応、光子又はイオンの照射、気相変性(vapor phase modification)、グラフト重合、X線照射と核放射線による処理、又は、更に一般的には、その素地の望ましい変換を生じさせる全ての処理を非限定的に含む。可能な1つの変性方法は、ポリイミド表面を加水分解し、その加水分解された表面を、例えばβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンのような、適切な配位基を有するシラン試薬と反応させることを含む。別の方法は、その素地表面上にヒドロキシル基を与えるために、Cr₂O₇²⁻溶液によってポリエチレン表面を化学エッチングすることを含む。その後で、このヒドロキシル基を、例えば、ピリジル配位基を有する塩化ニコチノイルのような配位基を含む適切な化合物と縮合反応させる。幾つかの表面素地変性方法が、素地表面の簡便な選択処理を可能にする。例えば、配位基を露呈させるために表面を光化学的に変性することが可能である場合には、マスキングされた放射線(光)にその表面を露出させ、触媒結合部位のパターンを直接的に生じさせることが可能である。適切な触媒による処理の後に、このパターン形成された触媒表面を、使用マスクのネガ型画像を生じさせるために無電解金属化することが可能である。

【0022】素地を直接的に変性するのではなく、素地表面の間接的変性によって、適した配位基をその素地に与えることが可能である。例えば、素地を、その各々の層が1つ以上の適切な配位剤を含む1つ以上の薄膜層で被覆してもよい。この薄膜層は、例えば、その素地に化学的及び/又は物理的に付着可能な官能基を含むことによって、その素地に良好に付着することが好ましい。

【0023】そうした薄膜の付着作用と配位作用は、単一の分子の使用によって、又は、その代わりに、各分子の間での引き続いての連結を伴う多数の分子の使用によって達成され得る。例えば、β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンは、配位作用と素地付着作用の両方を与える。アルコキシシラン基は、その化合物を素地に化学的に結合させることが可能である。例えば、トリメトキシシリル基は、石英素地の表面ヒドロキシル(シラノール)官能基と反応し、その素地に直接的に結合してメタノールを放出する。このようにして結合したシリルピリジル分子のピリジル部分は、めっき触媒とキレート化するための配位子として作用する。

【0024】上述のように、付着作用と配位作用が、化学基各々の間の結合形成又は他の連結を伴った多数の化学基によって達成され得る。多数の官能基を接続する連結は、様々な長さで化学組成であってよい。その例に

(7)

11

は、3-（トリメトキシシリル）プロピルアミンと、キノリン-8-スルホン酸クロリドが含まれる。アミノシランが素地吸着剤として用いられる。この場合、被覆された素地がキノリン-8-スルホン酸クロリドと反応させられ、そのSO₂ Cl基が被覆表面のアミン基とカップリングしてスルホンアミド連結を形成し、そのキノリン基が触媒配位部分として働く。同様に、3-（トリメトキシシリル）プロピルアミンを素地に適用し、その後で、アミド連結を形成するために、4,4'-ジカルボニルクロリド-2,2'-ビピリジンの酸塩化物基と反応させることが可能である。この錯体のピリジル部分は、触媒配位基として働く。例えば3-（トリエトキシシリル）プロピルアミンのような他のシリルアミンを、同様の仕方で縮合させることが可能である。別の方法では、メタノール放出による酸素-シリル結合の形成の後にそのアミノ基が塩化ニコチノイルのような適切な配位化合物と縮合することが可能な、例えば3-（トリメトキシシリル）プロピルアミンのような適切な配位前駆体と、化学エッチングされたポリエチレン素地のヒドロキシル基とを縮合させることが行われる。

【0025】選択的な光化学的パターン形成と金属化が、放射線（光）感受性発色団を含む配位化学基の使用によって達成される。この場合、選択的光分解又は放射アブレーションによって素地表面上の化学基が変性され、選択された薄膜表面区域内の配位能力が著しく低下するか又は取り除かれる。その後、その素地をめっき触媒と金属化溶液に引き続き暴露することによって、使用フォトリソのポジ型画像が得られる。例えば、β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンのピリジル基は、パターン形成とそれに続くマイクロソングラフィー技術による素地表面の選択的金属化を容易にするための発色団として働く。

【0026】同様に、選択的光分解によってその薄膜中の非配位性基が配位基に変換される配位薄膜を使用することが可能である。例えば、アゾキシベンゼン誘導体は、弱く又は全く配位しないアゾキシベンゼン基から、配位する2-ヒドロキシアゾベンゼン基に光異性化する。2-ヒドロキシアゾベンゼンと2-(2-ピリジルアゾ)-1-ナフトールのキレート能は、本明細書に参考として組み入れられるCalabrese 他, *Inorg. Chem.*, **22**, 3076 (1983)に既に説明されている。光-フリース反応は、適切な配位基を与えるための別の可能な手段である。この反応によって、例えば、ポリアセトキシスチレンを紫外線照射して、配位する2-ヒドロキシアセトフェノン部分を与えることが可能である。

【0027】使用する放射線（光）感受性材料の種類に応じて、このような変換を、様々な露光源と画像形成手段を用いて達成し得る。例えば、紫外光又は可視光がある種の変換に適しているだろうし、一方、他の変換には、電子ビームのような露光源又はX線処理を必要とす

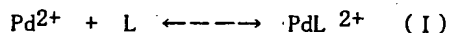
12

るだろう。このようなエネルギー源は、例えば紫外線コンタクトプリンター (ultraviolet contact printer) とプロジェクションステッパー (projection stepper)、電子ビームライター (electron beam writer)、及びX線近接プリンター (x-ray proximity printer) のような、当業者には公知の画像形成手段によって提供し得る。

【0028】配位薄膜のこのようなパターン形成のためには、その薄膜が超薄膜であることが好ましく、本明細書では、この「超薄膜」とは、一個の分子層（単分子層）～約10個の分子の層の間の複合厚さの薄膜を意味するものと定義される。このような薄膜は、当業で公知であるように、浸漬被覆方法又は蒸着方法によって形成し得る。配位基の多重層で作られる配位薄膜では、高度に選択的なめっきを与えないであろう。放射線（光）照射は、多重層薄膜の厚さ全体を十分に透過することは不可能であり、望ましくない素地表面区域内に配位基をそのまま残留させ、それによって、非選択的なめっきを結果的にもたらすだろう。照射が超薄膜の厚さを容易に透過することが可能であるため、このような超薄膜は、より高い精度でパターン形成が可能であり、その結果として、より高い画像分解能を得ることが可能である。

【0029】上記のように、本発明は、溶液からの金属化触媒に結合することが可能な化学官能基を含む素地表面を与える。触媒を素地表面に結合させる方法の1つは、金属-配位子錯体形成か配位反応による。理論に拘束されるものではないが、素地配位子Lが例えばパラジウム (II) 触媒のような無電解触媒に結合する能力は、次の一般化された錯体化反応 (I) に関する生成平衡定数K_fを測定することによって容易に決定される。

【0030】



式中、K_fは反応 (I) における「生成物濃度：反応物濃度」の比率に等しく、即ち、

【0031】

【数1】

$$K_f = \frac{[\text{PdL}^{2+}]}{[\text{Pd}^{2+}][\text{L}]}$$

である。

【0032】大きな値のK_fは、配位子に対する触媒の強力な又は本質的に不可逆的な結合を示すだろう。これに関して概括的には、錯体形成反応の例が表にまとめられている A. Martell 他, "Critical Stability Constants", Plenum Press, New York (1975) を参照されたい。パラジウム (II) 配位反応に関しては僅かしかデータが報告されていないが、錯体形成反応の一般的傾向は、Ni (II) に関する生成定数値を調べることによって得ることが可能である。パラジウムは周期表ではニッケルの直ぐ下にあり、ニッケルに類似した配位特性を有す

13

る。ニッケルイオンに関する結果は、キレート効果によって多座配位子（キレート）がその対応する単座基よりも大きい K_f を与えることを示している。この場合、術語「単座基」は、1つだけの配位子結合部位を与えることが可能な化学基を意味し、術語「多座基」は、1つより多くの配位子結合部位を与えることが可能な、少なくとも1つの化学基を意味する。例えば、2,2'-ビピリジンによるNi(II)のキレート化は、ピリジン錯体よりも10,000倍安定であり、且つビス-ピリジン錯体よりも30倍安定な錯体を結果的に生成する。更に、より高い K_f が、後続の金属化の際に素地に対して相対的により大きな付着性を有する、金属析出物を与えると考えられる。

【0033】従って、ビピリジルは無電解金属化触媒と共に相対的により強力な結合を形成し、それによってより高品質の金属析出物を与えるので、ビピリジルはモノピリジルよりも好ましい。適切な多座配位基の使用によって、滑らかな無エッチング表面上における約2500オングストローム以上の厚さの金属めっきを含む、厚い付着金属めっきを析出させることが可能である。ビピリジルに加えて、例えば2,2':6,2"-ターピリジン、オキサラート、エチレンジアミン、8-ヒドロキシキノリン、1,10-フェナントロリンのような数多くの他の多座基も適切な配位基として用い得る。有機ホスフィン、ニトリル、カルボキシラート、チオールもパラジウム無電解金属化触媒と良好に配位し、即ち、大きな K_f を示すだろう。例えば、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-(ジフェニルホスフィノ)-エチルトリエトキシシラン、シアノメチルフェニルトリメトキシシランが、本発明による適切な触媒配位基として働き得る。その配位子中に反結合(π^*)電子軌道を有する配位基、例えば、ピリジンと他の含窒素芳香族化合物のような芳香族ヘテロ環も好ましい。このような基は、錯体形成を促進する $\text{dpi} \rightarrow \pi^*$ 逆結合相互作用を生じさせる。例えば、塩化ベンジル基は貧弱な配位能力しか持たないが、アルキルピリジルは無電解触媒に対する良好な配位を与えるということが発見された。

【0034】パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム、ニッケル、銅、銀、金のような金属と、それらの様々な化合物を、本発明による無電解触媒として使用することが可能である。パラジウムや、パラジウムを含む化合物と組成物が、一般的に優れた触媒活性をもたらす、従って好ましい。特に好ましいパラジウム種は、二塩化ビス-(ベンゾニトリル)パラジウム、二塩化パラジウム、 Na_2PdCl_4 を含む。カリウム塩、テトラエチルアンモニウム塩のような他の PdCl_4^{2-} の塩も、適している。

【0035】本発明の方法に使用される無電解金属化触媒を、例えば水性溶液又は有機溶剤溶液として、溶液の形で素地に適用（塗布）することが好ましい。適した有機物として、ジメチルホルムアミド、トルエン、テトラ

(8)

14

ヒドロフラン、及び金属化触媒がその中に有効濃度で溶解可能であるその他の溶媒を挙げ得る。

【0036】素地を触媒溶液と接触させるための手段は広範囲に亘って様々であり、溶液中への素地の浸漬とスプレー塗布を含む。接触区域の全面的な金属化を与えるために必要な触媒溶液接触時間は、触媒溶液組成とその熟成に応じて変化する。

【0037】好ましくは分解防止のために安定化された、様々な触媒溶液が、良好に使用されてきた。例えば、その触媒溶液は、触媒の安定性を増大させるための補助的な配位子や塩や緩衝剤やその他の材料を含んでもよい。ここでも理論に拘束されることを望まないが、例えばL. RasmussenとC. Jorgenson, *Acta. Chem. Scand.*, 22, 2313 (1986)に報告されているように、本発明に使用される多くの触媒溶液が、オリゴマー化と不溶性オキシ化合物の形成によって経時的に分解すると考えられている。その触媒溶液中の触媒オリゴマーの存在が、金属化を誘起する触媒の能力に悪影響を及ぼし、及び/又は、パターン形成された素地の金属化の選択性を阻害する可能性がある。例えば、このような触媒オリゴマーの分子量が増加するにつれて、そのオリゴマーの溶解度が低下し、その触媒の沈殿が生じる可能性がある。

【0038】当業者にとって明らかであるように、触媒溶液を安定化させるための適切な試薬は、使用される特定の触媒に応じて変わり得る。例えば、 $\text{Cl}_3\text{PdOPdCl}_2(\text{H}_2\text{O})^3-$ や $\text{Cl}_3\text{PdOPdCl}_3^4-$ のような構造が想定される金属化触媒のオキソ架橋オリゴマーの形成を抑制するために、過剰の塩化物イオンを加え、かつpHを低下させることによって、 PdCl_4^{2-} の金属化触媒を水性溶液中で安定化させることが可能である。このことは、十分な濃度の塩化ナトリウムか塩化テトラエチルアンモニウム(TEACl)を含む触媒溶液の安定性が、そうした試薬を含まない PdCl_4^{2-} 溶液の安定性に比べて大きいことによって裏付けられる。このような触媒の安定化は、その触媒溶液の調製中に塩化物イオン濃度を調節することによって、又は、その触媒溶液が最大限度の触媒活性を得た後に塩化物イオン濃度を調節することによって、行うことが可能である。塩化物の他に、触媒オリゴマーの形成を防止する他のアニオン（例えば臭素イオンやヨウ素イオン）も、触媒溶液を安定化するための適切な試薬である。

【0039】カチオンの効果も認められている。例えば、 Na_2PdCl_4 に対する塩化ナトリウムの適切な使用が、活性で安定した触媒溶液を与える。しかし、この溶液中において塩化ナトリウムの代わりに塩化アンモニウムを使用する場合には、金属化触媒としての活性が僅か又は全くない溶液が結果的に生じる。この場合には、その触媒活性の欠如は、溶液中で安定なシス-又はトランス- $(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_2$ 種が形成される結果であろうと考えられる。

【0040】塩化ナトリウムの代わりにTEAClを使用す

15

ることによって、触媒溶液が最大限の活性に達するための誘導時間がより短くなるが、一方、活性になってしまうと、その触媒溶液は数日間だけ選択的で且つ安定した状態を保つにすぎない。更に、幾つかのカチオンが適切であり得るが、カチオンの選択はその特定の金属化プロセスに応じて決定されるだろうということを指摘し得る。例えば、先端的なマイクロエレクトロニクス用途においては、一般的に可能な限りナトリウムイオンの使用が回避され、従って、触媒溶液安定剤としてTEAClを使用することが好ましいだろう。

【0041】より高いpHの(より低い酸性度の)、例えば4より高いpHの触媒溶液を、適切な緩衝剤溶液を用いて安定化することが可能であることも発見された。触媒溶液のpHは、その金属化触媒と有意に配位することはない緩衝剤成分によって、調節されることが好ましい。Pd(II)金属化触媒の場合には、好ましい緩衝剤は、Aldrich Chemical Companyから入手可能な、本明細書では「MES」と呼ぶ2-(N-モルホリノ)エタンスルホン酸である。この緩衝剤は、6.15のpKaを有し、Good他, *Biochemistry*, 5(2), pp. 467-477 (1966)に説明されている。

【0042】これに加えて、溶液調製方法が、本発明に使用する触媒溶液の安定性と金属化活性に影響を与えることが発見された。例えば、本明細書の実施例16、17に示される触媒溶液は、各々に概ね等しい初期量の酢酸塩緩衝剤と塩化ナトリウムと $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を使用して調製される。本明細書の実施例16では、 NaCl と $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を含む水性触媒溶液が、室温での調製から約24時間後に金属化触媒として最大限の活性に達する。この活性溶液に前述の量の酢酸塩緩衝剤を加えることによって、その触媒活性が維持される。これとは対照的に、水性溶液中における酢酸塩緩衝剤と NaCl と $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の同時混合による、本明細書の実施例17に説明されるような触媒溶液の調製の場合には、金属化触媒としての最大限の活性に達するのに約11日間を要する触媒溶液が得られる。

【0043】触媒溶液の成分が、素地配位部位と結合するための触媒と競合する可能性があるということも、発見されている。例えば、4,4'- (ジカルボン酸-(N-3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミド))-2,2'ビピリジン場合には、そのピリジル基のpKa値は、一プロトン化(monoprotonation)の場合には約4.44であり、二プロトン化(diprotonation)の場合には約2.6である。これについては、K. Nakamoto, *J. Phys. Chem.*, 64, 1420 (1960)を参照されたい。例えば、 PdCl_2/HCl (水性)触媒溶液の場合には、 HCl は、そのピリジル基をプロトン化し、この部位のパラジウム触媒との結合と有効に競合するだろう。金属化触媒とこのようなプロトン化配位基との間に静電的相互作用が依然として生じる可能性はあるが、配位タイプの結合は大きく減少するで

(9)

16

あろう。例えば、触媒溶液からこのような配位競合物を除去することによって、素地配位官能基への前記触媒の配位タイプの結合が増加することが発見された。

【0044】様々の種類の素地が本発明によって使用可能である。例えば、その素地として、タングステンか銅のような伝導性材料(例えば銅被覆プリント配線板)、ドーピングされたシリコンのような半導体材料、エレクトロニクス用途に使用されるポリマー素地又はセラミック素地のような誘電材料、フォトレジスト被覆とガラス素地と石英素地のようなその他の素地を挙げ得る。同様に、コバルト、ニッケル、銅、金、パラジウム、及びそれらの合金、更には、パーマロイ(permalloy)と呼ばれるニッケル-鉄-ボロン合金のような他の合金等の様々な金属が、本発明によってめっきされ得る。適切な工業用の無電解金属化浴として、Shipley Company (Newton, Massachusetts)によって市販されている、Niposit 468と呼ばれるニッケル無電解めっき溶液を挙げ得る。

【0045】本発明の方法は、両面プリント配線板や多層プリント配線板のスルーホール表面を金属化することを含む、プリント回路とプリント配線板製造における無電解めっきや、セラミック抵抗器とセラミック配線板のようなセラミック材料上のめっきや、集積回路のめっきのような、概ね全ての無電解金属化プロセスに使用可能である。更に特に、プリント配線板のスルーホールの金属化に関しては、本発明によって、一般的には非伝導性のスルーホール壁が、無電解触媒配位基を含む化合物又は組成物と接触させられる。その配位化合物又は組成物を液状担体と混合し、この混合物を用いてスルーホール表面を処理することが可能である。このような予備処理の後に、処理されたスルーホール表面を、適切な無電解触媒(例えば本明細書の実施例12に説明される触媒溶液)と接触させ、その後で、そのスルーホール壁を標準的な方法で金属化する。スルーホールの無電解ニッケルめっき又は無電解銅めっきが一般的である。

【0046】本発明は、特に電子プリント配線板内の回路線(circuit line)を作る上で有益である。無電解めっきは、概ね垂直の側壁を有する高分解能の回路線の作製を可能にするアディティブ法である。本発明は、フォトレジストパターン形成段階を使用することなく、高分解能の回路線の作製を可能にする。例えば、上記のように、適切な配位基又はその前駆体を、素地表面上に選択的なパターンの形の配位基を与えるように、選択的に変性させることが可能である。その後に行われる金属化において、金属化されたパターン形成画像が与えられる。

【0047】本発明の方法は、約10層までの二分子膜で形成された中空円筒構造である脂質細管微細構造を金属化するためにも有益である。その典型的な直径は約0.2~0.3ミクロンであり、その壁厚は約5~50ナノメートルである。その脂質の露出したホスホコリン先端基又はリン酸基が、触媒配位基として働くことが可能であ

17

る。

【0048】本明細書に参考として組み入れられる米国特許第 4,911,981号に説明されているように、電磁放射線吸収器、電子放射表面、放出制御剤(controlled releasereagent)を含む、金属化細管と金属化細管複合材料に関する数多くの応用例が知られている。従来の脂質金属化方法は、一般に数多くの処理段階を必要とし、その結果として、その脂質の破損を生じさせ、形成時の細管から金属化細管へ、その縦横比(アスペクト比)を著しく減少させる。金属化処理中にその細管の縦横比を維持することが、数多くの微細構造の応用物にとって非常に望ましい。本発明による金属化においては、従来の系に比較して、処理時間と処理段階が少なく、従って細管の縦横比の維持が可能となる。

【0049】本発明は、以下の実施例を参照することによって、より良く理解されるであろう。

【0050】

【実施例】

概括的説明

以下の実施例では、接触角の測定は全て、水滴とNRL Zisman型の接触角ゴニオメーターを用いる不動滴下法(sessile drop method)によって、水を用いて行った。紫外線吸収データを、Cary 2400 分光光度計上に記録した。シリカスライド上の薄膜の測定のために、モル吸収係数(ϵ)を、 $10\text{ }\mu\text{m}$ の表面濃度と $2 \times 10^{-7}\text{cm}$ の薄膜経路長さに基づいた測定吸収値から計算した。乾燥に使用する窒素ガスを、 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ フィルターを通すことによって使用前に濾過した。水は全て脱イオンした。

【0051】次の術語は、本実施例で括弧を付けて記される時に、次の意味を有する。

【0052】「標準清浄化方法」は、30分間に亘って1:1 v/v 濃HCl:メタノールの溶液中に素地を浸漬することを意味する。その素地を、水で洗浄し、濃硫酸中に30分間に亘って浸漬し、その後で沸騰水の容器に移し、使用するまでその中に貯蔵する。使用の直前に、その清浄な素地を沸騰水浴から取り出し、窒素で乾燥させるか、その代わりにアセトン中に漬けた。

【0053】「100 %Co金属化浴」は、次のように調製した浴を意味する。 6.0g の $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と、 10.0g の NH_4Cl と、 9.8g のエチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム塩を脱イオン水 150mL 中に溶解し、 1M NaOH(水)溶液を加えることによって、そのpHを8.2にした。水 10mL 中のジメチルアミンボラン錯体 8.0g から成る溶液1体積に対して、3体積の上記Co溶液を加えた。「50%金属化浴」は、1体積の前記「100 %金属化浴」を1体積の水で希釈することによって調製した浴を意味する。

「25%金属化浴」は、1体積の前記「100 %金属化浴」を3体積の水で希釈することによって調製した浴を意味する。

【0054】「MES 緩衝液」は次のように調製した溶液

(10)

18

を意味する。溶解するまで攪拌を伴いながら 2.13g の $\text{MES} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 固体を水 50mL に加えた。希NaOHを滴状に加えることによって、その溶液のpHを4.9 ~ 5.0 に調節した。最終的な緩衝液を作るために、その溶液を 100mL に希釈した。この溶液は 0.1M のMES 濃度を有し、これを本明細書では「MES 緩衝液A」と呼ぶ。「MES 緩衝液B」と「MES 緩衝液C」を、これらの溶液のpHが各々に5.7と6.4であることを除いて、「MES 緩衝液A」と同様の仕方で調製した。

【0055】実施例1

本実施例は、浸漬被覆による素地表面上への配位層の付与法を例示する。

【0056】1インチ平方の熔融シリカスライド(ESCO Products又はDell Optics)を、「標準清浄化方法」で清浄化した。清浄な親水性の素地表面を示す 5° の接触角を得た。窒素下でこのスライドを乾燥し、そのスライド両面の露出を可能にするガラスホルダーの中に置いた。このアセンブリを、酢酸中の 1mM トルエン溶液 250mL と更に1 % (v/v) β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン(Huls America- Petrarch Systemsから入手可能)を含むビーカーの中に入れた。約 65°C の温度に達するまで約40分間に亘って、その溶液を加熱した。その溶液は加熱中は透明無色のままだった。スライドをその溶液から取り出し、トルエン中で2回洗浄した。その直ぐ後に、シラン化合物の付着を完全にするために、ホットプレートの表面上で 120°C で3分間に亘ってスライドを焼成した。加熱後に、そのスライドは、より疎水性であるシラン化合物が親水性石英表面へ結合していることを示す、 45° の接触角を有した。こうして被覆されたスライドの紫外線吸収スペクトルを、非被覆の熔融シリカスライドの対照基準と比較して計測した。吸収極大は 200nm と 260nm において認められ、前者では $\epsilon = 4900\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ であり、後者では $\epsilon = 3700\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ だった。このスペクトルと、アセトニトリル中の β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンのスペクトルの間の一致が、熔融シリカ表面に対する前記シラン化合物の結合を立証した。表面と溶液の類似体のバンドの相対強さに基づく計算によると、前記シラン化合物はほぼ単分子層での平均表面被覆である。

【0057】実施例2

本実施例は、スピン被覆による素地表面上への配位薄膜の付与法を例示する。

【0058】1インチ平方の熔融シリカスライドを「標準清浄化方法」で清浄化し、実施例1の説明の通りに乾燥した。そのスライドをHeadway Research Standard Model Spincoaterの真空チャック上に置いた。そのスライドの上部表面全体に、酢酸中に 1mM メタノールと更に1 % (v/v) β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンを含む溶液を塗布した。30秒間に亘って 6000rpm でそのスライドをスピンさせることによって過剰な溶液を取

(11)

19

り除いた。その後で、ホットプレート表面上で120℃で3分間に亘ってそのスライドを焼成した。加熱後には、そのスライドは44°の接触角を与えた。その紫外線吸収スペクトルは、実施例1で調製された被覆スライドの紫外線吸収スペクトルと量的に類似していたが、この場合には塊状薄膜の形成に相応するように、そのスペクトルバンドは、実施例1のスペクトルの対応するバンドよりも強く且つ広幅であった。

【0059】実施例3

本実施例は、1つから数個の分子層厚さの表面薄膜を生じさせるための、前記塊状薄膜の外側層のストリッピングを例示する。

【0060】実施例2で調製された被覆シリカスライドを、そのスライド両面の露出を可能にするガラスホルダー内に置いた。そのアセンブリをテトラヒドロフラン中に浸漬し、その溶液を0.5時間に亘って沸騰させた。その溶液からスライドを取り出し、室温のテトラヒドロフランで洗浄し、窒素下で乾燥させた。その紫外線吸収スペクトルは実施例1で調製されたスライドのスペクトルに匹敵し、このことは、その薄膜の外側層が取り除かれ、1つから数個の分子層の厚さの超薄薄膜が素地上に生じたことを示している。

【0061】実施例4

本実施例は、配位薄膜前駆体のインシトゥ(in situ)形成と、それに続く素地表面への配位薄膜前駆体の付着法を例示する。

【0062】配位前駆体は、4,4'-ジカルボニルクロリド-2,2'-ビピリジンだった。この化合物を、本明細書で援用するA. Sargeson 他, *Aust. J. Chem.*, **39**, 1053 (1986) に説明されるように、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(Aldrich Chemical Co.)を酸性過マンガン酸カリウムを用いて酸化し、4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジンにすることによって調製した。このジカルボキシ化合物 3.5g(1.39 mM)とトルエン(Aldrich Sure Seal) 60 mL をフラスコに入れ、その後、塩化チオニル(Aldrich Gold Label) 50 mL(68.5 mM)を迅速に加えた。CaSO₄ 乾燥管を備えた還流冷却器をそのフラスコに取り付け、その混合物を6時間に亘って還流した。最初には不溶性であった材料の概ね全てが還流中に溶解し、僅かに濁った黄色の溶液を与えた。その溶液を室温に冷却し、フリットガラス漏斗を通して濾過した。濾過液を減圧下で濃縮し、その結果として得られた固体を再びトルエン中に溶解し、微量の塩化チオニルを全て除去するまで減圧下で濃縮した。その結果として得た黄色の固体(3.9g)を沸騰トルエン中において活性炭で処理し、濾過した。その濾過液を約 25 mLに濃縮した。冷却時に、4,4'-ジカルボニルクロリド-2,2'-ビピリジン(2.6 g, 67%)が、mp 142~144℃の灰白色の固体として、その濾過液から晶出した。

【0063】分析結果。C₁₂H₆N₂Cl₂O₂に関する

20

計算値: C, 51.27; H, 2.15; N, 9.97。測定値: C, 51.32; H, 2.27; N, 9.54。

【0064】乾燥箱内に収容されたフラスコに、0.0703 g(0.25 mM)の4,4'-ジカルボニルクロリド-2,2'-ビピリジンと50 mLのアセトニトリルを満たし、溶解を容易にするためにその溶液を加熱して沸騰させた。50 mLのアセトニトリルを更に加え、その溶液を室温に冷却した。過剰分(使用量 100 μL; 必要量 69 μL、0.50 mM)のトリエチルアミン(Aldrich Gold Label)(このトリエチルアミンはActivity I アルミナのカラムを通して前もって乾燥させたものである)を加え、その後、89 μL(0.50 mM)の3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン(Huls America - Petrarch Systems)を加えた。その混合物の体積を250 mLに増加させるためにアセトニトリルを加え、反応フラスコを振とうした。その薄黄色の溶液の紫外線吸収スペクトルは、4,4'-ジカルボニルクロリド-2,2'-ビピリジンと3-(トリメトキシシリル)プロピルアミンがカップリングし、分子式C₂₄H₃₈O₈N₄Si₂を有する4,4'-(ジ(カルボン酸-(N-3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミド))-2,2'-ビピリジンを与えたことを立証した。この化合物は本明細書では「UTF-14B3」と呼ぶ。

【0065】溶融シリカスライドを「標準清浄化方法」で清浄化し、上記のUTF-14B3化合物の薄黄色の溶液中に入れた。その溶液を40分間に亘って60℃に加熱した。その後で、スライドを取り出し、アセトニトリル中で2回洗浄し、ホットプレート上で120℃で3分間焼成した。加熱後に、被覆されたスライドが、約15°の接触角を与えた。紫外線吸収スペクトルは、UTF-14B3化合物がスライド表面に結合したことを立証し、そのスライド上の薄膜厚さが1~2つの分子層であることを示した。

【0066】実施例5

本実施例は、一連の付加処理による、UTF-14B3化合物へのパラジウム無電解金属化触媒の結合法を例示する。

【0067】UTF-14B3化合物の 0.002 M アセトニトリル溶液を実施例4の説明の通りに調製した。このUTF-14B3化合物溶液に、同体積の二塩化ビス(ベンゾニトリル)パラジウムの0.002 M アセトニトリル溶液を加えた。その紫外線吸収スペクトルは、触媒-配位子錯体の特徴的な約220nmと327nmにおける新たな広幅の吸収バンドを示すことによって、前記パラジウム化合物がUTF-14B3化合物に結合したことを立証した。

【0068】実施例6

本実施例は、同時的な付加処理による、UTF-14B3化合物へのパラジウム無電解金属化触媒の結合法を例示する。

【0069】乾燥箱内に収容されたフラスコに、各々0.1 mM、0.2 mM、0.1 mM、0.25 mMの濃度比の、4,4'-ジカルボニルクロリド-2,2'-ビピリジン、3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、二塩化ビス(ベンゾニトリル)パラジウム、トリエチルアミンを入れた。その固

(12)

21

体を溶解するために、更に50 mLのアセトニトリルを加えた。その後で、溶液の体積を100 mLに増すためにアセトニトリルを加えた。その赤～橙色の溶液の紫外線吸収スペクトルは、実施例5の紫外線スペクトルに一致し、UTF-14B3化合物の形成と、UTF-14B3化合物への前記パラジウム触媒の結合を立証した。

【0070】実施例7

本実施例は、本発明の方法による素地表面の金属化法を例示する。

【0071】実施例4で説明された通りのUTF-14B3化合物で熔融シリカスライドを被覆し、その後で、0.1 M HCl 1 水溶液 1 リットル当たり 84 mg のPdCl₂ を含む溶液の中に浸漬した。その溶液を40分間に亘って静かに攪拌し、その後で、そのスライドを取り出し、水中で2回洗浄した。紫外線スペクトルは、前記触媒の結合を示す220nmにおける強い広幅の吸収バンド ($\epsilon = 70000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) と327 nmにおける弱い吸収バンド ($\epsilon = 9800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) を示した。これらのバンドは、アセトニトリル中のPdCl₂ のUTF-14B3錯体に関して確認されたバンド (実施例5、6を参照) と一致し、その表面結合錯体と溶液相錯体とが類似していることを示す。UTF-14B3表面の配位部位の95%を上回る部位が、PdCl₂ 種を受け入れたことを発見した。UTF-14B3表面薄膜による触媒溶液からのPdCl₂ の捕捉の時間依存性のテストを行った。その薄膜中のUTF-14B3結合PdCl₂ の含量に比例した220 nmの吸収強度を、PdCl₂ /HCl溶液に対しUTF-14B3薄膜をさらした時間に応じて測定した。その結果から、PdCl₂ /HCl溶液に対してUTF-14B3薄膜を15分間に亘って露出した後に、約85%の配位部位がPdCl₂ 触媒を受け入れたことが明らかになった。

【0072】実施例8

本実施例は、素地配位基による溶液からの金属化触媒の結合速度が、金属化触媒溶液の種類に応じて決定されることを例示する。

【0073】実施例4の説明の通りに調製されたUTF-14B3被覆熔融シリカスライドを、テトラヒドロフラン 100 mL中に 11 mgの二塩化ビス (ベンゾニトリル) パラジウムを含む溶液を用いて処理した。その処理後に確認された220 nmと327 nmにおける紫外線スペクトル吸収バンドは、表面薄膜中でのPdCl₂ のUTF-14B3錯体の形成を示した。実施例7と同様の結合の時間依存性のテストは、触媒溶液による表面薄膜の5分間の処理の後に、90%を超える結合が完了したことを示した。実施例7のPdCl₂ / 0.1 M HCl (水性) 溶液を使用した場合の結合の度合いに匹敵する度合いの結合を得るためには、15分を上回る時間が必要だった。

【0074】実施例9

本実施例は、本発明による素地の金属化法を例示する。

【0075】実施例4に説明された通りにUTF-14B3で被覆された熔融シリカスライドを、実施例7に説明された

22

通りにPdCl₂ / 0.1 M HCl (水) 溶液を使用して40分間に亘って処理した。その処理されたスライドを水で洗浄し、「25% Co 金属化浴」の中に入れ、その浴を4分間に亘って静かに攪拌した。この時間中に水素ガスの放出とそのスライドの金属化が観察された。薄い均一な鏡状のCo金属めっきが、スライドの処理区域全体に亘って観察された。そのスライドを金属化浴から取り出し、水で2回洗浄し、窒素下で乾燥させた。UTF-14B3被覆されていない熔融シリカスライドの同一の手順による処理は、金属化を生じさせなかった。金属化触媒溶液による予備処理を行わない場合には、UTF-14B3被覆された熔融シリカスライドの「25%Co金属化浴」による処理も、同様に金属化を生じさせなかった。

【0076】実施例10

本実施例は、素地表面に対する金属化触媒の直接的結合法を例示する。

【0077】n 型の、米国産酸化物シリコンウェーハ (Monsanto Co., St. Louis, MO) を「標準清浄化方法」で清浄化し、ピーカー内のウェーハ支持体内に入れた。そのピーカーに、実施例6のPdCl₂ のUTF-14B3錯体の新鮮な0.001 Mアセトニトリル溶液を加え、その溶液を1.5時間に亘って室温において放置したままにした。その後で、ウェーハを取り出し、新鮮なアセトニトリルで2回洗浄し、ホットプレート上で120 °Cで3分間に亘って焼成した。その後で、そのウェーハを「25%Co金属化浴」中に4分間に亘って浸漬し、水で2回洗浄し、窒素下で乾燥させた。触媒溶液で処理したウェーハ区域全体に、Co金属めっきが観察された。PdCl₂ のUTF-14B3錯体で被覆されていない清浄なシリコンウェーハを「25%Co金属化浴」で処理することによって、金属析出物は得られなかった。

【0078】実施例11

本実施例は、塊状の表面配位薄膜の外側層に結合した金属化触媒の除去法を例示する。その結果として得られる脱触媒された薄膜を別の金属化触媒溶液によって再活性化することが、表面の金属化を可能にする。

【0079】実施例3からのβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンの塊状薄膜で被覆した熔融シリカスライドを、実施例7で説明されたように、PdCl₂ / 0.1 M HCl (水) 溶液で15分間に亘って処理した。その処理されたスライドの紫外線吸収スペクトルは、約200 nmと260 nmにおけるバンドに加えて、235 nmにおける吸収バンドを示した。その235 nmバンドは、PdCl₂ の表面結合β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン錯体を示す。自由表面結合β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンに関連付けられるバンドの存在が、薄膜中の配位部位の中には錯化PdCl₂ を有しない配位部位があるということを示した。その後で、その熔融シリカスライドを、実施例3で説明されたように加熱テトラヒドロフラン中に浸漬した。そのテトラヒドロフラン浴からそのスライド

(13)

23

を取り出した後で、紫外線吸収スペクトルが、235 nmバンドの消失によって立証される通りに、表面結合PdCl₂の不存在を示した。「25%Co金属化浴」中に浸漬した時に、全く同一に処理されたスライドが金属化しなかったことによって、その表面上の金属化触媒の不存在が立証された。残りの200 nmと260 nmにおける吸収バンドの強度と位置は、実施例1に説明された概ね単分子の平均厚さの配位薄膜の場合に観測された200 nmと260 nmにおける吸収バンドの強度と位置に一致した。新鮮な金属化触媒溶液を用いた後続のスライド処理によって、スペクトルに235 nmの吸収バンドが回復され、「25%Co金属化浴」中にそのスライドを浸漬した時には、Co金属がスライド上に析出した。

【0080】実施例12~18

これらの実施例は、特定の添加剤を含む触媒溶液の調査による、金属化触媒の触媒活性と安定性の制御法を例示する。これらの実施例の各々の溶液を、次のように金属化選択性について試験した。n型の米国産酸化シリコンウェーハを、β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆した。このウェーハと、第2の非被覆のn型の米国産酸化シリコンウェーハを、各々15分間に互って前述の触媒溶液で処理し、水で2回洗浄した。その後で、各々のウェーハを「25%Co金属化浴」中に4分間に互って浸漬し、水で2回洗浄し、窒素下で乾燥させた。その後で、金属化の形跡と品質について、各々のウェーハを検査した。被覆ウェーハは金属化されるが、非被覆ウェーハの金属化が認められない場合には、めっきは選択的であると考えられる。一方、被覆ウェーハと非被覆ウェーハが両方とも金属化する場合には、めっきは非選択的であると考えられる。

【0081】実施例12

その安定性と触媒活性と選択性に関して好ましい無電解金属化触媒溶液を、次のように調製した。1.0 M NaCl

(水) 溶液 1 mL 中の 11 mg の Na₂ PdCl₄ · 3H₂O を容器の中に入れ、その混合物の体積を100 mLにするように水を加えた。その結果として得られた透明な緑黄色の溶液は、最初は金属化触媒としては非活性だった。室温で24時間に互って放置した後で、溶液がより濃い黄色になり、Co金属化触媒としての高い活性と選択性を示した。その溶液の触媒活性と選択性の両方が、更に別の処理を加えずとも30日間以上に互って維持された。

【0082】実施例13

8.6 mg の Na₂ PdCl₄ · 3H₂O を100mL の水の中に溶解することによって、溶液を調製した。調製の直後に、この溶液は選択的なCo金属化を示した。しかし、その溶液は不安定であり、パラジウムを含むオリゴマーの沈殿によって数時間内に分解した。

【0083】実施例14

100 mL メスフラスコ内の11 mg の Na₂ PdCl₄ · 3H₂O に 0.1 M塩化テトラエチルアンモニウム水溶液10 mL を

24

加えることによって溶液を調製し、その標線まで水で希釈した。調製から1時間以内では、その透明な黄色の溶液はpH 4.5を有し、活性で選択的なCo金属化触媒だった。調製から24時間以内に、その溶液は曇って濁った黄色となり、微かな粒子物体の形跡を示した。溶液のpHは、この時点で約4.2だった。0.22 μm セルロースフィルターを通して濾過した溶液と、濾過していない溶液が、選択的金属化を示した。調製から48時間後には、溶液は固体沈殿物を含み、金属化触媒として使用不可能だった。

【0084】実施例15

最初は酢酸ナトリウムと酢酸の両方として0.5 Mである酢酸塩緩衝水溶液を調製した。この溶液 2 mL を、100 mLメスフラスコ中の11 mg の Na₂ PdCl₄ · 3H₂O に加え、フラスコをその標線まで水で希釈した。その溶液は透明な緑黄色であり、最初は金属化触媒としては非活性だった。調製から24時間以内に、その溶液は黄色となり、非選択性であるが活性の金属化触媒になった。実施例14の溶液の場合に説明した濾過は、その溶液の性質に影響を与えなかった。溶液pHは、調製後少なくとも2日間に互って (4.6 ~ 4.7 の範囲内で) 安定したままだった。

【0085】実施例16

実施例12の活性触媒溶液 100 mL を調製し、その溶液 2 mLを取り除き、酢酸ナトリウムと酢酸の両方として0.5 Mである 0.5 M酢酸塩緩衝水溶液の 2 mL アリコートで置き換えた。その結果として得られた透明な黄色の溶液は、pH 4.55 を有し、活性で選択性のCo金属化触媒だった。溶液は調製後少なくとも2日間に互って活性で選択性の金属化触媒の状態を保ち、その時点では黄色でpH 4.5であった。

【0086】実施例17

1 mLのNaCl (水) 溶液と2 mLの0.5 M 酢酸塩緩衝水溶液 (酢酸ナトリウムと酢酸の両方として0.5 Mである 0.5 M緩衝液) とを、100 mLメスフラスコ中の11 mg の固体 Na₂ PdCl₄ · 3H₂O に同時に加えることによって、溶液を調製した。固体の溶解後に、そのフラスコを標線まで水で希釈した。その透明な緑黄色の溶液はpH 4.7を有した。pHは少なくとも7日間に互ってこの値で安定したままであったが、溶液は、この期間中には金属化触媒としての活性を全く示さなかった。金属化触媒としてのその溶液の活性は、それに続く3~4日の間に緩慢に増大した。調製から約11日後、その溶液は、選択性のCo金属化触媒として最大限度の活性に達した。

【0087】実施例18

10 mL の0.01 M NH₄ Cl (水) 溶液中に11 mg の Na₂ PdCl₄ · 3H₂O を溶解することによって、溶液を調製した。その透明な緑黄色の溶液は、調製から少なくとも2日の間は、金属化触媒としては不活性だった。この時間中に3.8 から3.5へのpHの低下が生じた。

25

【0088】実施例19

本実施例は、素地を本発明によって金属化するため、適切な配位基をその素地が必要とすることを例示する。

【0089】3つのn型の米国産酸化物シリコンウェーハを「標準清浄化方法」で清浄化した。その第1のウェーハを、実施例1に説明された通りにβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆した。第2のウェーハを、実施例1で説明された表面シラン化方法を使用して4-クロロメチルフェニルトリメトキシシラン薄膜で被覆した。それらのウェーハ表面の被覆を示す、接触角45°（第1のウェーハ）と接触角70°（第2のウェーハ）を得た。第3のウェーハは被覆されず、このウェーハは約5°の接触角を与えた。

【0090】これらのウェーハの各々を、実施例12の活性触媒溶液中に15分間に亘って浸漬し、水洗し、更に4分間に亘って「25%Co金属化浴」中に浸漬した。それらのウェーハを前記Co浴から取り出し、水洗し、窒素下で乾燥させた。Co金属の全面的な均一の鏡状めっきが、触媒溶液で処理された区域内のβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン被覆ウェーハ上に認められた。他の両方のウェーハには、Co金属めっきは認められなかった。

【0091】実施例20

本実施例は、本発明による選択的無電解金属化を例示する。

【0092】2つのn型の熱酸化物シリコンウェーハ（350 オングストロームの酸化物厚さ）を「標準清浄化方法」で清浄化し、実施例1と同じくβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで被覆した。接触角の測定によって薄膜の完全性が確認された。それらのウェーハに対して、Karl Suss Model 507X キセノンランプ（254 nm）を備えたKarl Suss Model MJB 3 Contact Printer による紫外線露光を用いて、蛇紋マスクを使用してパターン形成した。UV出力レベルは、254nm において6.0 mW/cm² であり、露光時間は15分だった。第1のウェーハを、実施例12の活性触媒溶液で処理し、4分間に亘って「25%Co金属化浴」中に浸漬することによって金属化した。第2のウェーハを、Cataposit 44(Shipley Company, Newton, Massachusetts)と同一と見なされるPd/Snコロイド触媒で処理し、標準的な方法でコバルトで金属化した。各々のウェーハを光学反射顕微鏡下で検査した。実施例12の溶液で処理したウェーハの場合には、そのめっき区域内の金属化の完全性と、無めっき下地内の金属くずの無さは、Cataposit 44触媒によって金属化されたウェーハの同じ特徴に比べて優れていた。

【0093】実施例21

本実施例は、金属化触媒と表面配位基との間の化学結合力の変化によって、その下に位置する素地に対する金属めっきの付着状況を調節することが可能であることを例示する。

【0094】2つのn型の米国産酸化物シリコンウェー

(14)

26

ハを「標準清浄化方法」で清浄化し、第1のウェーハを、実施例1で説明された通りのβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン溶液で浸漬被覆した。第2のウェーハを、実施例4で説明した通りのUTF-14B3化合物で処理した。各々のウェーハを実施例12の活性触媒溶液で15分間に亘って処理し、2回水洗し、4分間に亘って「25%Co金属化浴」中に漬けた。それらのウェーハを浴から取り出し、水洗し、窒素下で乾燥させた。完全に均一な鏡状のCo金属めっきが、触媒溶液に露出された各々のウェーハ上に得られた。Dektak断面測定器(profilometry)によって、各々のウェーハ上に等しい厚さ(350±50オングストローム)のめっきが確認された。Scotch(商標)接着テープの断片を、各々のウェーハのめっき区域上に貼り付けた。そのテープを各ウェーハから緩慢に且つ一様に引き剥がした。このテープの引き剥がしによって、β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン化合物で処理されたウェーハから、Co金属薄膜の約50~70%がフレックとして取り除かれた。テープの貼り付けと引き剥がしを何度も行った後でも、UTF-14B3化合物で被覆した第2のウェーハからは、Co金属は全く取り除かれなかった。

【0095】実施例22

本実施例は、本発明の処理によって高応力材料の厚膜を析出させることが可能であることを例示する。

【0096】「25%Co金属化浴」中へのウェーハの浸漬時間を4分から50分に増加させたことを除いて、実施例21の手順を反復した。金属化浴中において約5~10分の後に、β-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン被覆ウェーハ上のCoめっきの、ほぼ全面的な著しい剥げ落ちが認められた。そのCo浴中において50分後にさえ、UTF-14B3被覆ウェーハ上では、均一で付着力のある鏡状のCo金属めっきが認められた。Dektak断面測定器は、この第2のウェーハに関して、2750±250 オングストロームの金属厚さを示した。実施例21で説明された通りのScotch(商標)接着テープの貼り付けと引き剥がしによって、Co金属めっきが第2のウェーハから剥がれることはなかった。

【0097】実施例23

本実施例は、本発明の方法によるタングステン金属表面の変性法を例示する。

【0098】3つのシリコンウェーハ上のCVD タングステンを、30% H₂ O₂ (水) 溶液中に1時間に亘って浸漬することによって清浄化し、その後で水洗した。第1のウェーハを、実施例1で説明された通りにβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆し、第2のウェーハを、実施例4の場合のようにUTF-14B3化合物で被覆した。第3のウェーハは被覆せず、対照基準として使用した。各ウェーハを、本明細書の実施例28で調製された通りの「触媒溶液2」中に15分間に亘って浸漬し、水洗し、その後で、「25%Co金属化浴」中に4分間に亘

(15)

27

って浸漬した。その後、各ウェーハを水洗し、窒素下で乾燥させた。第1と第2の被覆Coタングステンウェーハには、均一なCoめっきが認められたが、第3の対照基準ウェーハには金属化は全く認められなかった。実施例21で説明した通りのScotch (商標) 接着テープ付着試験によって、UTF-14B3被覆ウェーハにおける金属密着性が、 β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン被覆ウェーハの金属密着性よりも大きいことが明らかになった。

【0099】実施例24

本実施例は、本発明の方法によってニッケルによる表面めっきが可能であることを例示する。

【0100】熱酸化物 SiO_2 ウェーハを、実施例1で説明した通りに β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆した。その被覆されたウェーハを、(本明細書の実施例28で調製された)「触媒溶液2」で0.5時間に互って処理した。そのウェーハを水洗し、その後で、Niposit 468 (Shipley Company) と同一と見なされるニッケル無電解金属化溶液中に20分間に互って浸漬した。このニッケル金属化溶液を25℃に加熱し、製造者の指示に従って調合し、強さ5%に希釈した。前記触媒溶液に接触したウェーハ区域全体に互って、均一なニッケル析出物が得られた。 β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで被覆されていない清浄な熱酸化物 SiO_2 ウェーハを、上記の方法で処理したが、その非被覆ウェーハ上にはニッケルは析出しなかった。

【0101】実施例25

本実施例は、本発明による素地全体への配位部分の分散法を例示する。

【0102】ポリ(4-ビニルフェノール)(PVP、平均分子量 = 5000 g/モル) 原液を、26gのPVPと74gのダイグライムの混合物を超音波処理することによって調製した。10 mL のPVP 原液の中に、125 mg の4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジンを溶解した。この溶液の薄膜を、4000rpm で30秒間に互って、清浄なn型の米国産酸化シリコンウェーハ上にスピン被覆した。清浄なn型の米国産酸化シリコンウェーハ上にPVP 原液を同一の方法でスピン被覆することによって、対照基準ウェーハを調製した。これらの2つの被覆ウェーハを90℃で0.5時間に互って焼成した。各々の被覆ウェーハを、実施例12の活性触媒溶液で60分間に互って処理し、2回水洗し、攪拌しながら「25%Co金属化浴」中に4分間に互って浸漬した。その後で、それらのウェーハを水洗し、窒素下で乾燥させた。ビピリジン溶液で被覆されたウェーハ上の、前記触媒溶液と接触させられた区域内に、完全に均一なCoめっきが認められた。対照基準ウェーハの金属化は全く認められなかった。

【0103】実施例26

本実施例は、固有に配位部分を含む材料の金属化法を例示する。

28

【0104】天然アルミナの2つの100 mg試料(Fisher Scientific; 80-200メッシュ粉末; Brockman活性1)を別々の容器中に入れた。水の3つの50mL分画を用いて十分に互って洗浄することによって、それらの試料を各々に水中で平衡化した。その第1の試料を対照基準として水中に保存し、第2の試料を、時々攪拌しながら実施例12の活性触媒溶液で15分間に互って処理した。各々の試料をデカンテーションし、6つの水の分画で別々に洗浄し、最終洗浄後に、吸引漏斗上で2分間乾燥させた。

その後で、「100 %Co金属化浴」を各々の試料に加え、その結果として得られたスラリーを60分間攪拌した。実施例12の活性触媒溶液で処理した試料の場合には、攪拌中に激しい H_2 放出が認められ、その結果得られた灰～黒色のCo金属化アルミナ粒子は磁気を帯びていた。対照基準の試料の金属化の形跡は全く認められなかった。

【0105】実施例27

本実施例は、本発明の処理によるセラミック材料の金属化法を例示する。

【0106】この実施例で使用されるNextel繊維(3M Corp.)は、ポリマー物質で被覆された、アルミナ、ボリア、シリカで作られたセラミック複合繊維である。こうした繊維の金属化試料は、電磁放射の吸収体等、数多くの用途を有する。

【0107】Nextel Roving 312、Type 1800D Ceramic Fibers の3本の1インチ繊維を使用した。更に別の処理を加えずに第1の繊維を使用した。そのポリマー表面被覆を除去するために第2の繊維を火炎によって清浄化した。第3の繊維を、「標準清浄化方法」で清浄化した。各々の繊維を2回水洗し、実施例12の活性触媒溶液中に15分間に互って浸漬した。それらの繊維をその溶液から取り出し、触媒溶液を除去するために繰り返し水洗した。その後で、「50%Co金属化浴」を使用して、それらの繊維を金属化した。各々の場合に、それらの繊維の各々の金属化を表す水素放出と繊維の黒ずみが、そのCo浴への露出から最初の2分間以内に認められた。第1の繊維の金属化を、水による終結によって7分後に停止させた。その金属灰色の繊維を窒素下で乾燥した。この第1の繊維は、永久磁石への引力によって、磁気を帯びていることが示された。第2と第3の繊維の金属化を、60分間に互って続けた後終結した。その各々の場合に、磁気を帯びた金属灰色の繊維が得られた。金属化後の繊維の水洗の間に、火炎清浄化された繊維からのCo金属の剥げ落ちが幾らか認められた。第3の繊維(「標準清浄化方法」)からのCo金属の剥げ落ちは全く認められなかった。実施例12の活性触媒溶液で処理していない繊維を使用して、こうした手順を繰り返した場合には、Co金属化は全く得られなかった。前記触媒溶液で処理されていないセラミック繊維を使用して上記の手順を繰り返した時も、Co金属化は全く認められなかった。

【0108】実施例28

(16)

29

4より大きいpH値における本発明による金属化触媒溶液の調製と、塩化物イオン濃度の調節による前記触媒溶液の安定化を例示する。

【0109】3つの触媒溶液を次のように調製した。1.3 mg の $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を、3つの100 mLメスフラスコの各々の中に加えた。1 M NaCl (水) 溶液の 1 mL アリコート、最初の2つのフラスコに加え、これらを各々「溶液1」と「溶液2」と名付けた。1 M NaCl (水) 溶液の 2 mL アリコートを第3のフラスコに加え、これを「溶液3」と名付けた。固体の溶解後に、pH 4.9の「MES 緩衝液A」の10mL アリコートをそれら3つの溶液の各々に加え、各々のフラスコを100 mLの体積まで水で希釈した。3つのシリコンウェーハを、実施例1で説明された通りに β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆し、各々に前記触媒溶液1、2、3の1つで処理し、2回水洗し、その後で、「25%Co金属化浴」中に4分間に亘って浸漬した。これらのウェーハ*

30

*ハはいずれも金属化されなかった。

【0110】これら3つの触媒溶液を一晩放置した後で、 β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆した3つのシリコンウェーハの各々を、再び前記溶液1、2、3の1つで処理し、2回水洗し、その後で、「25%Co金属化浴」中に4分間に亘って浸漬した。溶液1と溶液2で処理したウェーハには、全面的な金属化が認められた。溶液3で処理したウェーハには金属化は全く認められなかった。溶液1、2、3で処理した非被覆ウェーハも、金属化されなかった。

【0111】その後で、溶液2の 10 mLアリコートを取り除き、1 M NaCl (水) 溶液の10 mL アリコートで置き換えた。これらの溶液の開始成分に関して表された近似的組成が、次の表に示されている。

【0112】

【表1】

溶 液	$[\text{Cl}^-]$	pH	[MES]	mg Pd/0.1L
1	0.01 M	4.84	0.01 M	11.3
2	0.099 M	4.84	0.009 M	10.3
3	0.02 M	4.83	0.01 M	11.3

これらの溶液中のMES と Pd^{2+} の合計の濃度は10%以内に相当する。その主要な差異には、塩化物イオン濃度の総計が関与する。溶液1～3のpHは、これらの実験の持続時間中は、4.65～4.90の範囲内に留まった。

【0113】これらの各溶液による β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン被覆Siウェーハと非被覆Siウェーハの処理と、それに続く「25%Co金属化浴」を用いた金属化によって、これらの各々の溶液の触媒活性を毎日監視した。溶液1は対照基準として使用された。溶液1は、調製後の約7日間に亘って被覆Siウェーハの選択的金属化作用を示した。その後で、溶液1は、ウェーハ表面の金属化を触媒する能力を失い、最終的には茶色の沈殿物を生じさせた。(上記の置き換え後の)溶液2は、約1カ月に亘って活性の選択的的金属化触媒として働き続け、沈殿物は全く認められなかった。故に、触媒として活性な溶液1に多量の塩化物イオンアリコートを加えることによって、その溶液の安定性を少なくとも4倍に増大させることが可能である。溶液3の触媒活性は時間と共にゆっくりと増大し、溶液調製後の約4～5日目に最大の活性に達する。調製後の少なくとも1カ月の間は、その溶液は活性で選択性の金属化触媒であり続けた。この場合に、溶液調製時に塩化物イオン濃度を2倍に増大させることによって、その触媒溶液の使用寿命を延長することが可能である。しかし、より多くの Cl^- を溶液調製時に加えることは、最大の活性に達するための時間も増大させる。これらの方法を使用して、pH4より著しく大きなpHにおいて安定した触媒溶液を調製することが

可能である。例えば、「MES 緩衝液A」の代わりに「MES 緩衝液B」又は「MES 緩衝液C」を使用し、上記の溶液2に関して説明した方法によって、約5.7又は6.4のpHにおいて安定した触媒溶液を調製することが可能である。

【0114】実施例29

本実施例は、完全な素地金属化を与えるために必要な、金属化触媒溶液と素地の間の最少接触時間の調節法を例示する。この調節は、触媒の組成と熟成の調節によって可能になる。

【0115】「最少溶液接触時間」は、この実施例の場合、水洗とその後の「25%Co金属化浴」による4分間の処理の後に、 β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン被覆ウェーハ表面上に全面的な且つ選択的な金属化を得るために、金属化触媒がそのウェーハと接触するのに要する時間と定義される。

【0116】下記の表に示される通りの様々な触媒溶液を調製した。この表に溶液1として表される組成は、実施例12で説明された組成と同一である。溶液2、3を、各々に「MES 緩衝液B」と「MES 緩衝液C」を使用して、実施例28に説明された手順に従って調製した。溶液4は、溶液3をより一層熟成させた変形例を表す。溶液の熟成は、溶液調製時において最初に触媒を溶解した時点基準として計った。

【0117】

【表2】

(17)

31

32

溶液	[Cl^-]	[MES]	mg Pd/0.1L	溶液熟成	pH	最小接触時間
1	0.01 M	0	11.3	10 日	3.7	≥ 10 分
2	0.118 M	0.009 M	10.3	2 日	6.3	1分
3	0.11 M	0.009 M	10.3	2 日	5.7	3分
4	0.11 M	0.009 M	10.3	30 日	5.7	2分

上記の表に示されるように、最少接触時間の調節は、触媒溶液の組成と熟成の変化によって得ることが可能である。熟成10日の溶液1の場合には、最少溶液接触時間は10分以上だった。熟成2日の溶液2の場合には、最少溶液接触時間は1分だった。熟成2日の溶液3の場合には、最少溶液接触時間は3分だった。熟成30日の溶液4の場合には、最少溶液接触時間は2分だった。

【0118】実施例30

本実施例は、無電解金属化触媒と配位することが可能な官能基を与えるための、素地表面の化学的変性法を例示する。

【0119】83°の接触角を有する、大きさが1インチ平方で厚さが2mmの高密度ポリエチレン断片を、水46 mL中の9.2 gの $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 80 mLの濃 H_2SO_4 から成る70°Cの酸性二クロム酸塩溶液の中に1.5時間に互って浸漬した。その後で、その溶液を1.5時間に互って室温に冷却し、そのポリマーを取り出し、5部の水と、2部のアセトンと、2部のトルエンで逐次洗浄した。洗浄後に、そのポリマーは63°の接触角を有した。そのポリマーを、トルエン中の二塩化ビス(ベンゾニトリル)パラジウムの飽和溶液中に20分間に互って浸漬し、その後で、トルエンで洗浄し、窒素下で乾燥させた。その後で、その試料を「50%Co金属化浴」中に4分間浸漬し、2回水洗し、窒素下で乾燥させた。Co金属の鏡状の密着めっきが、前記触媒溶液で処理された区域全体に互って析出した。大きさが1インチ平方で厚さが2mmの第2の高密度ポリエチレン断片に対して、この第2の正方形ポリマーを前記二クロム酸塩浴に接触させなかったということを除いて、上記と同一の手順で処理を行った。この第2のポリマーの金属化は認められなかった。

【0120】実施例31

本実施例は、本発明に従った、ポリマー表面に対する配位薄膜の結合によるポリマー素地の金属化法を例示する。

【0121】各々大きさが1インチ平方で厚さが2mmの2つのポリエーテルスルホン(接触角53°)断片を、実施例30で説明された通りに二クロム酸塩浴中で酸化した。5部の水と2部のアセトンと2部のトルエンでその試料を逐次洗浄した後に(洗浄後の接触角は64°だった)、その試料を窒素下で乾燥させ、実施例12の活性触媒溶液に15分間に互ってさらした。こうして処理したポリエーテルスルホンの金属化を、ポリエチレンの場合の実施例30の説明の通りに試みた。そのポリエーテルスルホンの酸化表面の金属化は全く起こらず、このことは、

二クロム酸塩による酸化は、その金属化触媒と配位することが可能な官能基を発生させないことを示した。酸化されたポリエーテルスルホンの第2の断片を、 β -トリメトキシシリルエチル-2-ピリジンで浸漬被覆した。この第2のポリエーテルスルホン試料は、被覆後に約50°の接触角を有した。実施例12の活性触媒溶液と上記の通りの「25%Co金属化浴」による、この第2のポリエーテルスルホン試料の処理は、その金属化触媒溶液と接触した試料表面部分にCoめっきを生じさせた。このCoめっきは曇って灰色だったが、全面的で均一だった。二クロム酸塩で酸化されなかったポリエーテルスルホン試料の処理も配位薄膜で被覆しなかったポリエーテルスルホン試料の処理も、金属化を生じさせなかった。

【0122】実施例32

本実施例は、表面吸収成分と配位成分と金属化触媒を素地表面に連続的に付与することによる、素地表面上での金属化可能な薄膜の形成法を例示する。

【0123】1%(v/v)3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン(本明細書では「UTF-14」と呼ぶ)を含む、酢酸中の1.0mMメタノール溶液で、清浄な溶融シリカスライドを浸漬被覆した。その被覆されたスライドは、約30°の接触角を有した。その紫外線吸収スペクトルは、化学吸着されたシリルプロピルアミン化合物を表す200 nmにおける弱いピークを示した。20 mLのアセトニトリル中に100 mgの8-キノリンスルホン酸クロリド(本明細書では「UTF-QS」と呼ぶ)と300 μL のトリエチルアミン(Activity I アルミナのカラムを通して予備乾燥したトリエチルアミン)を含む溶液を、上記の被覆スライドを収容するCoplinジャーに加えた。そのオレンジ色の溶液を時々混合し、1時間後に、そのスライドを取り出し、アセトニトリルで洗浄し、窒素下で乾燥させた。乾燥したスライドは約56°の接触角を有した。紫外線吸収スペクトルは、約215 nmと280 nmにてバンドを示した。これらのバンドは、アセトニトリル溶液中のUTF-14QSに関して認められるバンド($\lambda = 214 \text{ nm}$ 、 $\epsilon = 45500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\lambda = 276 \text{ nm}$ 、 $\epsilon = 6000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)と一致し、シリルプロピルアミン被覆表面に対する上記のキノリンスルホン酸クロリドの結合を立証した。その被覆表面に関して215 nmで得られた $\epsilon = 6000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ という値は、UTF-14QS化合物による表面被覆範囲が20%より大きいことを示唆した。

【0124】その後で、UTF-14QS化合物によって被覆されたスライドを、実施例12の活性触媒溶液中に0.5時間に互って浸漬し、水洗し、窒素下で乾燥させた。このよ

(18)

33

うにして処理したスライドの紫外線吸収スペクトルは、触媒の結合を示し、210 nmにおける強い吸光 ($\epsilon = 32000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) と、約290 nmにおける広幅の肩 ($\epsilon = 13000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) を示した。「25%Co金属化浴」によって4分間に互ってそのスライドを処理することによって、触媒配位が確認された。触媒溶液で処理したスライドの表面全体に互って、滑らかで全面的な鏡状のCoめっきが得られた。UTF-14QS化合物で被覆したが金属化触媒に露出しなかった同様に調製したスライドは、上記Co溶液による処理の際に金属化されなかった。

【0125】実施例33

本実施例は、本発明による方法に従って、エチレンジアミン官能基を有するキレート形成基によって変性された素地を、金属化することが可能であることを例示する。

【0126】複数のガラスの顕微鏡スライドを「標準清浄化方法」で清浄化した。Huls of America (Bristol, P A) から入手されるような、式 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ のN-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン (本明細書では「UTF-EDA」と呼ぶ) を、これらのスライドに付与する表面被覆として使用した。94体積%の酸性の無水メタノール (1.0mMの酢酸を含むAldrich Sure-Seal) と5体積%の水と1体積%のUTF-EDA から成る250 mLの新鮮な混合液の中に、室温において15分間に互って浸漬することによって、上記の清浄なガラススライドを処理した。これらのスライドをその処理溶液から取り出し、メタノール中で2回洗浄し、更に、残留溶媒を除去するためにホットプレート表面上で120℃において5分間に互って焼成した。新たに調製したスライドの場合には、その接触角は約17°だった。その接触角は時間と共にゆっくりと増大し、試料調製後12時間以内に約30°の安定した値に達した。

【0127】対照基準としての役割を果たす、UTF-EDAで被覆されていない清浄な空白のスライドと、上記の通りに調製したUTF-EDA被覆スライドの各々を、実施例28の溶液1として説明された金属化触媒で30分間に互って処理した。それらの触媒溶液の熟成は3日であり、pHは4.9だった。その後で、そのスライドの各々を3回水洗し、「25%Co金属化浴」中に7分間に互って浸漬した。UTF-EDA被覆スライドの溶液1による処理区域全体に互って、均一な鏡状のCo金属めっきが認められた。対照基準スライド上に金属化が全く生じないことが、そのUTF-EDA被覆スライドの金属化が選択的であることを示した。Co金属めっきに対するScotch (商標) テープ密着試験の実施によって、スライドに対するCo金属の完全な付着が確認された。これは、本発明の方法によって触媒され金属化されたUTF-EDA薄膜が、実施例21に説明されたβ-トリメトキシシリルエチル-2-ピリジン薄膜に比較して、Co金属薄膜のより十分な付着を示すということを表している。

【0128】実施例34

34

本実施例は、本発明の方法によって金属化することが可能な表面を調製する際に、付着作用を与えるために有機チタン酸塩材料を使用することが可能であることを例示する。

【0129】Kenrich Petrochemicals, Inc. (Bayonne, NJ) から入手されるような、化学式 $\text{HC}(\text{CH}_3)_2\text{OTi}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_3$ の2-プロパノラト-トリス(3,6-ジアゾ)-ヘキサノラト-チタン(IV) (本明細書では「UTF-44」と呼ぶ) である付着/キレート化剤を使用した。100 mLの2-プロパノールを入れた250 mLメスフラスコ中に3.7 gのUTF-44を溶解し、標線まで2-プロパノールで希釈することによって、表面処理溶液を調製した。「標準清浄化方法」で複数の米国産n型の酸化シリコンウェーハを清浄化し、この溶液中に浸漬した。それらのウェーハを含む溶液をホットプレート上に置き、60分間をかけて60℃に加熱した。その溶液はこの時間中は透明なままだった。その処理したウェーハを取り出し、2-プロパノール中で2回洗浄し、窒素下で乾燥させ、ホットプレート上で120℃で3分間焼成した。その新たに調製したウェーハ上で16°の接触角が得られた。接触角は時間と共にゆっくりと増大し、それらのウェーハの焼成の約16時間後に22°の値に達した。

【0130】そのようにして調製したUTF-44被覆ウェーハの1つを、トルエン中の二塩化ビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)の飽和溶液で60分間に互って処理した。そのウェーハをトルエン中で2回洗浄し、窒素下で乾燥させた。UTF-44で被覆されていない清浄な空白のウェーハに対して、同一の処理を加え、それを対照基準として使用した。両方のウェーハを「25%Co金属化浴」中に4分間に互って浸漬し、蒸留水中で2回洗浄し、窒素下で乾燥させた。UTF-44被覆ウェーハの選択的金属化が、二塩化ビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)/トルエン溶液と接触したウェーハ区域全体に互っての均一で鏡状のCo金属めっきとして認められた。

【0131】実施例35

本実施例は、触媒水溶液を使用して、Co金属化のために実施例34のUTF-44薄膜を触媒することが可能であることを例示する。

【0132】実施例34で説明された通りに調製されたUTF-44被覆ウェーハと、UTF-44で被覆されていない清浄な空白の対照基準ウェーハを、実施例28からの触媒溶液1で60分間に互って処理した。それらのウェーハを蒸留水中で2回洗浄し、その後で「25%Co金属化浴」中に7分間に互って浸漬した。UTF-44被覆ウェーハは、溶液1と接触した区域全体に互って、均一で鏡状のCo金属めっきとして金属化した。水洗と窒素下の乾燥の後で、その金属薄膜に対して行ったScotch (商標) テープ密着試験は、その素地に対するCo金属の完全な付着を立証し、この結果は実施例33で説明した結果と同一であった。

【0133】実施例36

(19)

35

本実施例は、本発明の処理によって脂質細管微細構造の金属化が可能であることを例示する。

【0134】1,2-ビス-(10,12-トリコサジノイル)-sn-グリセロ-3-ホスホリル-コリン脂質(DC₂₃PC; JP Laboratories, Inc., Piscataway, NJ)と、本明細書で援用する米国特許第4,911,981号に開示される通りのエタノール/水からの均一結晶化法(homogeneous crystallization technique)を用いて、本実施例で使用される細管を成長させた。使用の前に、それらの細管を水で透析した。

【0135】過剰な水を除去するために、水中の細管懸濁物を重力濾過した。その湿った白色の細管をビーカー内に入れ、更に、その細管を分散させるために、実施例12の活性触媒溶液を静かに混合しながら加えた。その混合物を、細管の懸濁を維持するために時々攪拌しながら、1.5時間に亘って放置した。その後で、その混合物を重力濾過し、更に、排水される洗浄水が無色になるまで、細管を静かに且つ完全に水洗した。その後で、結果

36

的に得られた黄色〜ベージュ色の細管を20 mLの水の中に懸濁させ、20mLの「50%Co金属化浴」を加え、その混合物を攪拌した。追加の混合なしに、25分間に亘って金属化を続行させた。この時間の間にH₂の放出が認められた。その金属化溶液をピペットで慎重に抜き取り、金属化された細管を水で容器底部に洗い落とした。一夜に亘って水中に放置した後には、細管のアグロメレーションは全く認められなかった。その灰色〜黒色のCoめっきされた細管は磁気を帯びていた。顕微鏡検査(403×拡大)によって、細管の表面区域全体に亘って一定の範囲内の量の金属化が認められた。金属化触媒で処理されていない細管の対照基準パッチは、Co金属化溶液にさらした時に金属化されなかった。

【0136】本発明の上記の説明は、本発明の単なる例示であり、従って、本明細書のクレームで説明される通りの本発明の思想や範囲から逸脱することなしに、その変形と部分変更を行うことが可能であることを理解されたい。

フロントページの続き

(72)発明者 ウォルター・ジェイ・ドレスシツク
アメリカ合衆国、メリーランド・20744、
フォート・ワシントン、パルマー・ロード・
ナンバー・3・908

(72)発明者 ゲイリイ・エス・カラブレス
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・
01845、ノース・アンドバー、ジョンソ
ン・ストリート・84
(72)発明者 マイケル・ギュラ
アメリカ合衆国、マサチューセッツ・
02054、ミリス、ウォルナット・ヒル・ロ
ード・18

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第4区分
【発行日】平成11年(1999)12月21日

【公開番号】特開平5-202483
【公開日】平成5年(1993)8月10日
【年通号数】公開特許公報5-2025
【出願番号】特願平4-131742
【国際特許分類第6版】

C23C 18/18
H05K 3/18
3/42

【FI】

C23C 18/18
H05K 3/18 B
3/42 A

【手続補正書】

【提出日】平成11年4月14日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無電解金属化方法であって、

(a) 無電解金属化触媒に配位することが可能である化学配位基を1つ以上含む素地であって、前記化学配位基の少なくとも一部分がその素地に結合されている素地を与える段階と、

(b) 前記素地を無電解金属化触媒と接触させる段階と、

(c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を無電解金属化溶液と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項2】 無電解金属化方法であって、

(a) 無電解金属化触媒に対する素地の反応性を選択的に変化させる段階と、

(b) 前記素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階と、

(c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を無電解金属化溶液と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項3】 無電解金属化方法であって、

(a) 無電解金属化触媒と配位することが可能な1つ以上の化学基を素地上に与えるために、その素地を変性する段階と、

(b) 前記素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階

と、

(c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を無電解金属化溶液と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項4】 無電解金属化方法であって、

(a) 無電解金属化触媒と配位することが可能で且つその少なくとも一部分が素地との接触後にその素地に結合される化学基と、その素地の少なくとも一部分を接触させる段階と、

(b) 前記素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階と、

(c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を無電解金属化溶液と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項5】 無電解金属化方法であって、

(a) 素地の少なくとも一部分を、その素地に結合することが可能な化学基と接触させる段階と、

(b) 前記無電解金属化触媒に配位可能な1つ以上の化学基と前記素地を接触させ、該配位する化学基の少なくとも一部分が前記素地に結合している基と反応してそれらの間に化学結合を形成させる段階と、

(c) 前記素地上に無電解金属析出物を形成するために、前記素地を前記無電解金属化触媒と接触させる段階を含む前記方法。

【請求項6】 無電解金属化触媒に配位することが可能であり且つその化学基の少なくとも一部分がその素地に結合される素地化学基の画像パターンの形に、素地上に金属析出物を有する製造物品。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-202483

(43)Date of publication of application : 10.08.1993

(51)Int.Cl.

C23C 18/18

H05K 3/18

H05K 3/42

(21)Application number : 04-131742

(71)Applicant : SHIPLEY CO INC

(22)Date of filing : 24.04.1992

(72)Inventor : CALVERT JEFFREY M
DRESSICK WALTER J
CALABRESE GARY S
GULLA MICHAEL

(30)Priority

Priority number : 91 691565 Priority date : 25.04.1991 Priority country : US

(54) ELECTROLESS METALLIZATION METHOD AND COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily and uniformly metallize a raw body formed by bonding with chemical coordination groups coordinatable with electroless metallization catalysts with high adhesive power by bringing this raw body into contact with an electroless metal soln. and depositing metals after the raw body is brought into contact with a metallization catalyst.

CONSTITUTION: At least part of the chemical coordination groups coordinatable with the electroless metallization catalysts are bonded to the polymer raw body. The chemical groups described above include an arom. heterocycle, thiol, phosphino, carboxylato, nitrile, etc., for which pyridyl, ethylene diamine, etc., are used. The chemical coordination groups are bonded to the raw body via a thin film layer of a composite thickness of 1 to 10 molecules including the same. The raw body is then brought into contact with the palladium electroless metallization catalysts not contg. tin. The raw body is thereafter brought into contact with the electroless metallization soln. to cause the electroless deposition of the metals, such as cobalt, nickel, copper, gold, platinum, palladium and 'Permalloy(R)'. At this time, the reactivity of the raw body is selectively changed, by which the electroless deposits may be selectively formed on the raw body.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.04.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-11756

[Date of requesting appeal against examiner's decision of 06.07.2001]

<http://www19.ipdl.jpo.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAA.iaOYnDA405202483P1.htm>

6/23/2004

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the non-electrolyzed metalization approach and is (a). The phase of giving the base in which are a base containing one or more chemistry coordination radicals which can be configured for a radio solution metalization catalyst, and said a part of chemistry coordination radical [at least] is combined with the base, (b) The phase of contacting said base for a non-electrolyzed metalization catalyst, and (c) Said approach of including the phase of contacting said base in a non-electrolyzed metalization solution, in order to form a non-electrolyzed metal sludge on said base.

[Claim 2] The approach according to claim 1 said base has one or more thin film layers on it, and said one or more thin film layers contain said chemistry coordination radical.

[Claim 3] The approach according to claim 2 one or more applied thin film layers have the compound thickness of about 1-10 molecules.

[Claim 4] The approach according to claim 1 of being the catalyst in which said metalization catalyst does not contain tin substantially.

[Claim 5] The approach according to claim 1 said metalization catalyst is a palladium catalyst.

[Claim 6] The approach according to claim 1 said chemical group contains aromatic series heterocycle, a thiol, phosphino, carboxylate, and one or more parts chosen from the group of nitril.

[Claim 7] The approach according to claim 1 said chemical group contains one or more parts chosen from the group of pyridyl and ethylenediamine.

[Claim 8] The approach according to claim 1 by which the plating metal of said non-electrolyzed metalization solution is chosen from cobalt, nickel, copper, gold, platinum, palladium, a permalloy, and the group of these alloys.

[Claim 9] The method according to claim 1 of contacting the front face of said base in said non-electrolyzed metalization catalyst solution.

[Claim 10] The approach according to claim 9 said solution is an aquosity solution containing a palladium catalyst, an anion, and a buffer.

[Claim 11] The approach according to claim 1 said bases are one or more capillary structures.

[Claim 12] Said capillary is abbreviation. 0.2-0.3 The diameter of a micron, and abbreviation Method according to claim 11 of having the wall thickness of 5-50 nanometers.

[Claim 13] The approach according to claim 11 said capillary consists of one or more lipid compounds.

[Claim 14] It is the non-electrolyzed metalization approach and is (a). The phase of changing alternatively the reactivity of the base over a radio solution metalization catalyst, and (b) The phase of contacting said base for said non-electrolyzed metalization catalyst, and (c) Said approach of including the phase of contacting said base in a non-electrolyzed metalization solution, in order to form a non-electrolyzed metal sludge on said base.

[Claim 15] The method according to claim 14 of denaturing the reactivity of said base by selection processing of said chemical group including the chemical group which can be configured by said base for a non-electrolyzed metalization catalyst.

[Claim 16] The approach according to claim 15 by which said a part of chemical group [at least] is combined with said base.

[Claim 17] The approach according to claim 15 processing of said chemical group reduces alternatively the reactivity of said chemical group to said non-electrolyzed metalization catalyst.

[Claim 18] The method according to claim 14 of being the approach of denaturing the reactivity of said base by selection processing of the base, and giving the chemical group which can be configured by said selection processing for a non-electrolyzed catalyst on the area where said base was chosen.

[Claim 19] The method according to claim 14 of changing the reactivity of said base by use of actinic rays.

- [Claim 20] The approach according to claim 15 said base has one or more thin film layers on it, and said one or more thin film layers contain said chemistry coordination radical.
- [Claim 21] The approach according to claim 20 said one or more thin film layers are super-thin films.
- [Claim 22] The approach according to claim 21 said one or more thin film layers contain one or more chemical groups which can adhere to said base.
- [Claim 23] The approach according to claim 15 said chemical group contains aromatic series heterocycle, a thiol, phosphino, carboxylate, and one or more parts chosen from the group of nitril.
- [Claim 24] The approach according to claim 15 said chemical group contains one or more parts chosen from the group of pyridyl and ethylenediamine.
- [Claim 25] The approach according to claim 14 of being the catalyst in which said metalization catalyst does not contain tin substantially.
- [Claim 26] The approach according to claim 14 said metalization catalyst is a palladium catalyst.
- [Claim 27] Said metalization catalyst is a 2 chlorination screw. - (benzonitrile) Approach according to claim 14 chosen from the group of palladium, 2 palladium chlorides, and the salt of PdCl₄ 2-.
- [Claim 28] The approach according to claim 14 said a part of base [at least] contains a dielectric material, a conduction ingredient, and one or more ingredients chosen from the group of a semiconductor material.
- [Claim 29] The approach according to claim 14 by which the plating metal of said non-electrolyzed metalization solution is chosen from cobalt, nickel, copper, gold, platinum, palladium, a permalloy, and the group of these alloys.
- [Claim 30] The method according to claim 14 of contacting said base in the solution of said non-electrolyzed metalization catalyst.
- [Claim 31] The approach according to claim 30 said solution is an aqueous solution containing a palladium catalyst, an anion, and a buffer.
- [Claim 32] It is the non-electrolyzed metalization approach and is (a). In order to give on a base one or more chemical groups which can be configured with a radio solution metalization catalyst The phase which denaturalizes the base, and (b) The phase of contacting said base for said non-electrolyzed metalization catalyst, and (c) Said approach of including the phase of contacting said base in a non-electrolyzed metalization solution, in order to form a non-electrolyzed metal sludge on said base.
- [Claim 33] The approach according to claim 32 by which the chemical bond of said a part of chemical group [at least] is carried out to said base.
- [Claim 34] The approach according to claim 32 said chemical group contains aromatic series heterocycle, a thiol, phosphino, carboxylate, and one or more parts chosen from the group of nitril.
- [Claim 35] The approach according to claim 32 said denaturation phase includes hydrolyzing the chemical group of said base.
- [Claim 36] The approach according to claim 32 the front face of said base contains a polyimide ingredient.
- [Claim 37] The approach according to claim 32 said denaturation phase includes a pyrolysis.
- [Claim 38] The approach according to claim 32 said denaturation phase includes processing said base by actinic rays.
- [Claim 39] The approach according to claim 32 said denaturation phase includes irradiating a photon or ion in said base.
- [Claim 40] The method according to claim 32 of denaturing said base alternatively, in order to form the non-electrolyzed metal sludge by which pattern formation was carried out alternatively.
- [Claim 41] It is the non-electrolyzed metalization approach and is (a). The chemical group by which configuring with a radio solution metalization catalyst is possible, and at least the part is combined with the base after contact on a base, The phase of contacting a part of the base [at least], and (b) The phase of contacting said base for said non-electrolyzed metalization catalyst, and (c) Said approach of including the phase of contacting said base in a non-electrolyzed metalization solution, in order to form a non-electrolyzed metal sludge on said base.
- [Claim 42] The approach according to claim 41 used in order to metalize the through hole of a printed wired board.
- [Claim 43] Furthermore, an approach also including the phase of changing alternatively the reactivity of said base over said non-electrolyzed metalization catalyst according to claim 41.
- [Claim 44] It is the non-electrolyzed metalization approach and is (a). The phase of contacting a part of base [at least] to the chemical group which can be combined with the base, (b) The phase of contacting one or more the chemical groups and said bases which can be configured for said non-electrolyzed metalization catalyst, reacting with the radical which a part of this configured chemical group [at least] has combined with said base, and making a chemical bond forming among them, (c) Said approach of including the phase of contacting said base for said non-electrolyzed metalization catalyst, in order to form a non-electrolyzed metal sludge on said base.

[Claim 45] The approach according to claim 44 used in order to metalize the through hole of a printed wired board.

[Claim 46] The aqueous radio solution metalization catalyst solution containing PdCl_4^{2-} of a suitable amount, and an anion.

[Claim 47] Furthermore, the catalyst solution according to claim 46 also containing a buffer.

[Claim 48] Manufacture goods which have a metal sludge on a base in the form of the image pattern of a base chemical group where configuring for a non-electrolyzed metalization catalyst is possible, and a part of the chemical group [at least] is combined with the base.

[Claim 49] Goods according to claim 48 with which said base chemical group contains aromatic series heterocycle, a thiol, phosphino, carboxylate, and one or more parts chosen from the group of nitril.

[Claim 50] Manufacture goods according to claim 48 with which said base chemical group contains one or more parts chosen from the group of pyridyl and ethylenediamine.

[Claim 51] Goods according to claim 48 with which said metal sludge is given in no electrolyzing using the metalization catalyst which does not contain tin substantially.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] this -- 1987 year 3 The moon 6 United States patent application No.07 of the precedence for which it applied to the day / 439, and 1988 year 4 United States patent application No.07 of the precedence for which it applied to the moon 14 day / 123 a part -- continuation application is started. [022 and 439] [182 and 123]

[0002]

[Industrial Application] This invention relates to the alternative nonelectrolytic plating by use of the base chemical group which can configure further especially this invention with various non-electrolyzed metalization catalysts including a non-tin catalyst, and use of such a coordination radical with respect to the manufacture goods of the non-electrolyzed metalization approach and its relation.

[0003]

[Description of the Prior Art] The non-electrolyzed metalization approach needs many complicated processing phases typically. For example, C.R.Shipley by which the both are included in this specification as reference, Jr., Plating and Surface Finishing, vol.71, pp.92-99 (1984), Metals and Plastics Publications and Metal Finishing Guidebook and Directory published by Inc., and vol.86 (1988) Please refer to the report of the nonelectrolytic plating which can be set. One of the typical approaches for metalization of a polymer base uses colloid nature palladium / tin catalyst in the following order. (1) The preliminary defecation on the front face of a base, and (2) For example, chromic acid Micro etching and (3) using the solution made into a basis Conditioning on the etched front face of a base, and (4) Adsorption of the palladium / tin catalyst to the base front-face top by which conditioning was carried out, and (5) The processing with an accelerator and (6) for denaturalizing and activating the adsorbed catalyst Processing by the nonelectrolytic plating solution. For example, please refer to U.S. Pat. No. 4,061,588 and 3,011,920. Some fundamental researches have been performed about the non-electrolytic decomposition process of this and its relation. J.Horkans, J.Electrochem.Soc., 130, and 311 (1983) ** [for example,] T. J.Electrochem.Soc[besides Osaka], 127, 1021 (1980), J.Electrochem.Soc. besides R.Cohen, 120, and 502 (1973) J.Electrochem.Soc. besides N.Feldstein, 119, 668 And 1486 (1972) Please refer to.

[0004] Such Pd/Sn It is not yet checked but an exact presentation and the structure of a catalyst are Pd/Sn. The following matter is known and/or, now, the detailed mechanism by which colloid adheres to a base is assumed, although not solved completely. A palladium-tin radio solution catalyst is generated by mixing the tin(II) chloride and palladium chloride of many mols in the aqueous acids which contain superfluous chloride ion typically. Probably Sn (II) is ** Pd/Sn. Via the redox reaction in the inside of SUFEA in a complex, Pd (II) kind is returned and the colloidal suspension which has the metal core of high density in the tin polymer layer of a low consistency as the result is obtained. It is made from the stoichiometric intermetallic compound reported for the amount of [of this colloid] core to be Pd₃ Sn. This internal core is zero or +1 in principle. It is thought that it is the cluster which contains the palladium atom in an oxidization condition to 20 pieces. This internal core is a catalyst when [actual] it can set to the initial metal reduction which brings about a non-electrolyzed metal deposit.

[0005] The layer of the oligomer by which oxy-bridge formation and/or hydroxy bridge formation were carried out with the chloride ion to accompany, the hydrolysis tin (II) kind which forms the outer shell of a polymer, and a tin (IV) kind has surrounded the surroundings of said core. This layer is beta. - It is known as a stannic acid. Compared with Pd, including high-concentration (many mols are superfluous) tin (II) ion, this ion continues hydrolysis and the presentation of this colloidal suspension forms oligomer with more high polymerization degree on the outer surface of the colloidal particle formed in early stages. Therefore, the thickness and polymerization degree of external tin husks change with time amount. The colloidal particle obtained as the result has negative net charge.

[0006] The attachment characteristics of an external polymer outer shell make said catalyst adhere to the base in which

it should be galvanized so that it may be well-known to this contractor as an activation process. It is prevented that the colloid which produces the characteristic base adhesion condenses by the negative charge of external tin husks. The reducing power of Sn (II) acts as antioxidantizing/a protective layer which maintains said catalyst core in the low valence Pd condition required to start plating. The promotion phase of exposing said catalyst core after activation is performed. this promotion "is subtractive" (Subtractive), in order to form for example, fusibility SnCl₄ 2- with various means the means of a type -- or said husks can be attained by oxidizing to higher Sn (IV) of solubility by exposing to oxygen from the external world. [of dissolving a tin (II) protective layer by high chloride ion concentration] The "additive (additive)" type promotion approach is also learned. For example, Europe ***** 90105228.2 A number is PdCl₂. It indicates applying an acidic solution to perfect absorption colloid. The tin (II) polymer layer of the particle returns palladium ion in a system, and the metal Pd sludge which can be arisen by plating on it is formed.

[0007] After activation, it is immersed into a nonelectrolytic plating solution in the base. A typical non-electrolyzed metal plating solution contains other ligands, salts, and additives which are needed in order to obtain the stable bath which has a still more desirable plating rate, a deposit gestalt, and other descriptions including the metaled fusibility ion and metaled reducing agent which should deposit. As a common reducing agent, hypophosphite ion (H₂ PO₂-), formaldehyde, a hydrazine, and dimethylamine borane are mentioned. a reductant -- said catalyst core -- setting -- irreversible -- reacting -- an active hydrogen kind -- probably ***** palladium is generated. It is a wrap about a catalyst core so that fully for intercepting contact of as opposed to [this surface hydrogen is also the powerful reductant which moves an electron to the fusibility metal complex under bath, and produces a metal sludge on the up front face of a catalyst, and / finally] an external solution in this metal sludge. It is possible for the layer of the nascent state itself "to be filled up" up with hydrogen in the case of a sludge of a certain kind like copper, nickel, and cobalt, to continue returning a metal ion to a metal, and to bring about "autocatalysis target" accumulation of a non-electrolytic deposition object on the activated front face. In the form of a competitive reaction, a surface hydrogen atom joins together, and it is H₂. A gas is emitted. The reaction of this latter is not controlled completely. Therefore, not all the available reducing equivalents in a non-electrolytic bath can use it completely because of a metal deposit. In the case of the front face by which the catalyst was carried out proper, selection of a non-electrolyzed metal plating solution is determined by conductivity, magnetic properties, ductility, grain size, and the desirable property of the sludge like a particulate structure and corrosion resistance.

[0008] Such a palladium-tin catalyst system gives some constraint. At least three phases, i.e., an activation phase, a promotion phase, and a plating phase, are required. In order to give uniform plating, it is common for the pretreatment phase of a base and the phase of other additions to be required. Furthermore, a colloidal catalyst oxidizes easily and tin (II) ion must also be filled up by regular addition of Sn (II) salt. Furthermore, the magnitude of the colloid determines pack density, therefore is magnitude 1,000 [about]. Uniform plating of a minute body like the body of under angstrom may be made difficult. in "subtractive" type promotion, it is said that the palladium core is exposed, without dissolving a part for the tin (II) shell which brings about adhesion on a base front face -- it is exact, and is alike occasionally, it carries out, and difficult balance is needed. Furthermore, Pd/Sn It is discovered that base adhesion of a catalyst is a nonspecific phenomenon relatively. For example, this catalyst will need the preliminary etching phase for not adhering insufficiently to smooth photoresist covering, therefore considering as a coarser front face, and the processing time and cost will increase by it. In many situations like high-resolution lithography, such preliminary etching is impossible. furthermore, the thing some ingredients "do not have colloid and an affinity" (colloidophobic) -- it is -- namely, Pd/Sn A catalyst is the ingredient which is not adsorbed. These ingredients contain a silica, a specific metal, and some plastics.

[0009] Recently, it is reported that some nonelectrolytic plating approaches which generally use base covering of polyacrylic acid or polyacrylamide are palladium catalysts. U.S. Pat. No. 4,981,715 altogether included in this specification as reference, 4,701,351, and Jackson J. Electrochem.Soc., 135, and 3172-3173 (1988) Please refer to.

[0010] The general approach of producing the metalization image by which pattern formation was carried out includes use of photoresist covering. By the another metalization approach, a photoresist is applied to a base front face, the resist is exposed, the part which can be dissolved alternative is brought to the photoresist covering, in order to expose the selected base surface part, a developer is used, these selection parts are metalized, and a residual resist is removed from a base front face by after that. Generally, it is Coombs included in this specification as reference, Printed Circuits Handbook, and ch.11. (McGraw Hill 1988) Please refer to. The print/etching approach is a subtractive process with which chemical etching of the copper layer is alternatively carried out using a photoresist, in order to demarcate a circuit diagram form in manufacture of a circuit line. It is important that the circuit side attachment wall is uniform in the case of the application object of high performance, and it is more perpendicular to it in general. However, there is a limitation of resolving power in the print/etching approach, and the limitation of this resolving power is peculiar to the "subtractive" description of this approach.

[0011]

[Elements of the Invention] This invention contains the non-electrolyzed metal plating catalyst system which conquers many limitations of the conventional system. In order to form a metal sludge in one side face of this invention the phase of offering the base of having one or more chemical groups combined on that base chemically [a part of that chemical group / at least] possible [configuring for a nonelectrolytic plating catalyst], the phase of contacting this base for said non-electrolyzed metal plating catalyst, and on said base An approach including the phase of contacting said base to a non-electrolyzed metal plating solution is offered. These chemical groups can be combined with a base in covalent bond.

[0012] On another desirable side face, this invention offers the approach for alternative non-electrolyzed metalization, and in order that this approach may form an alternative non-electrolytic deposition object the phase of changing the reactivity of the base over a non-electrolyzed metalization catalyst alternatively, the phase contact this base for said non-electrolyzed metalization catalyst, and on said base, it includes the phase contact a non-electrolyzed metalization solution and said base. The reactivity of this base is the isomerization of for example, a coordination radical or a precursor radical, and an optical cleavage reaction. (photocleavage) It is possible to make it change with selection processings of the catalyst coordination radical on the base by other conversion or its precursor. Such direct denaturation enables alternative plating in a simple form still more direct than the conventional alternative plating technique and.

[0013] A photoresist is not used especially for this invention, or it offers the alternative nonelectrolytic plating method which does not use an adsorption type ** tinning catalyst.

[0014] It has one or more chemical groups which can be configured for a non-electrolyzed catalyst with various means. The formation ingredient of a base may contain the catalyst coordination radical, for example, you may be a polyvinyl pyridine base and an alumina base. The base in which it does not have such a coordination radical essentially may be processed in order to have a coordination radical. For example, the source of supply of a coordination radical may be prepared as one of the formation ingredients of the base. Instead, the base may contain the suitable precursor radical which gives a required catalyst coordination radical by receiving suitable processing. According to the specific coordination radical, although such processing will probably be various, it includes the pyrolysis of a precursor radical, processing by the chemical agent, isomerization, photochemistry-denaturation like optical cleavage, and plasma etching, for example. Furthermore, such an art can give a precursor radical [like / a coordination radical / besides hydroxyl combinable with it, a carboxyl group, and the amino group]. Furthermore, by contacting a part of the compound or constituent containing the coordination radical, and base front face [at least], a coordination chemistry radical and its precursor can be given and it is desirable to adhere to the base front face sufficiently good by the interaction chemical [such a coordination radical], for example and/or physical. grant of a molecule with an operation of base adhesion and catalyst coordination single when formation of a chemical bond is used as a base adhesion means -- or after giving many molecules, association between them may realize.

[0015] Since the catalytic activity which was generally excellent is given, the compound and constituent of palladium (II), and various metalization catalysts which include a non-tin catalyst preferably and together can use it. As for a base, it is desirable to be processed with a metalization catalyst solution like for example, an aqueous solution or an organic solvent solution. In order to strengthen the stability of the catalyst solution, to give suitable catalytic activity by it and to realize easy use and storage of the catalyst solution further, as for the catalyst solution, it is desirable that other ingredients like an auxiliary ligand, a salt, and a buffer are included.

[0016] The bases by which nonelectrolytic plating is carried out according to this invention may be various ingredients further especially like a conductive ingredient, a semiconductor material, a non-conductive ingredient, and a printed wired board or an electronic mounting substrate like the outrider object. In the desirable side face of this invention, this invention is the lipid capillary fine structure (lipid tubule microstructure). It is used for metalization. For example, cobalt, nickel, copper, gold, palladium, and a wide range metal like various alloys are considered that nonelectrolytic plating is possible by this invention.

[0017] It is conventional Pd/Sn based on [so that clearly / this contractor] adsorption in the remarkable advantage of this invention. As compared with a colloidal catalyst system, the improvement of a catalyst of base adhesion which enables use of the catalyst which it is more stable and is easy to deal with it to which a non-tin catalyst is included with the non-electrolyzed catalyst system which needs only fewer and simpler processing phases, and the high-density [more] and started plating and plating with still higher homogeneity and selectivity includes. This invention enables an alternative metal deposit, without making possible alternative pattern formation of a base coordination radical, and using the pattern formation phase of the conventional photoresist by it.

[0018] Be related with the interaction between the non-electrolyzed metalization catalyst of this invention, and a base

chemical group. "The coordination (ligation)" "to configure" (ligating) means all invitations between the catalyst and base chemical group, association, complexing, chelate formation, or a blockade regardless of the property and degree of invitation (attraction), association (binding), complexing (complexing), chelate formation (chelating), or a blockade (sequestering). [technical term / which is used on these specifications / "it configures" (ligate)]

[0019] Many of the bases or base front faces which can be galvanized by this invention contain essentially the chemical group which can be configured for a nonelectrolytic plating catalyst, or the suitable precursor of the chemical group. For example, a polyvinyl pyridine thin film has the pyridine side chain which works as a catalyst coordination radical, and contains such a chemical group essentially. as for the pyridine radical, it was found out for the palladium catalyst that it is an especially desirable coordination radical so that this detail in the letter might describe. Inorganic Chemistry besides Calvert included in this specification as reference about the pyridine part as a coordination radical, 21, and 3978 (1982) Please refer to. Similarly, the base containing an aluminum oxide is AlO of an alumina. It combines with a

palladium catalyst by the radical and the AlOH radical. Furthermore, a coordination ingredient does not need to be the only component of the base. Therefore, if sufficient coordination part to configure with the catalyst is given to a base front face, the coordination ingredient may be physically blended as one of many of the components which form a base. [0020] I hear that mixing the 2nd ingredient so much may spoil the thin film formation property of the raw material, or other properties, and the fault which may be produced in such a blend approach has it. The solution which can realize this problem is mixing the coordination component of the form of a surfactant into a raw material by proper selection of the solubility/[relative] polarity of a coordination component and a surfactant. By making the surfactant of slight percent mix into a massive ingredient, it becomes possible to make surface concentration of the coordination component high. Although the similar approach has been used with the photoresist technique, by this approach, a little surfactant is prepared in a photoresist in order to increase the smoothness of a thin film by the fall of the surface tension by the high surface concentration of that surfactant.

[0021] It is possible to denaturalize easily many bases which do not have a suitable coordination radical essentially so that it may have a required coordination radical. The denaturation approach of a base is the exposure of the reaction on a pyrolysis and the front face of a base with one or more chemical agents, a photon, or ion, gaseous-phase denaturation (vapor phase modification), graft polymerization, and X. The processing by a line exposure and nuclear radiation or all processings that, still more generally, produce desirable conversion of the base are included in un-limiting. The one possible denaturation approach hydrolyzes a polyimide front face, and is beta about the hydrolyzed front face. -

Trimethoxysilyl ethyl -2 - It includes making it react with the silane reagent which has a suitable coordination radical like a pyridine. An option includes carrying out chemical etching of the polyethylene front face with a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ solution, in order to give hydroxyl on the base front face. A condensation reaction is carried out to the suitable compound which contains after that a coordination radical like the chlorination nicotinoyl which has for example, a pyridyl coordination radical for this hydroxyl. Some surface base denaturation approaches enable simple selection processing on the front face of a base. For example, in order to make a coordination radical expose, when it is possible to denaturalize a front face in photochemistry, it is possible to expose the front face in the masked radiation (light), and to produce the pattern of a catalyst binding site directly. It is possible to carry out non-electrolyzed metalization after processing by the suitable catalyst, since the negative-mold image of a use mask is produced for this catalyst front face by which pattern formation was carried out.

[0022] It is possible to give the coordination radical for which a base was not denaturalized directly but it was suitable with the indirect denaturation on the front face of a base to the base. For example, a base may be covered with one or more thin film layers in which the layer contains one or more suitable coordination agents in each. As for this thin film layer, adhering to that base good is desirable by, for example, including the functional group which can adhere in that base chemically and/or physically.

[0023] use of a molecule with single adhesion operation and coordination operation of such a thin film -- or -- instead, it may be attained by use of the molecule of a large number accompanied by the continuing connection between each molecule. For example, beta - Trimethoxysilyl ethyl -2 - A pyridine gives both a coordination operation and a base adhesion operation. An alkoxysilane radical can combine the compound with a base chemically. For example, it reacts with the surface hydroxyl (silanol) functional group of a quartz base, it combines with the base directly, and a trimethoxysilyl radical emits a methanol. Thus, the pyridyl part of the united silyl pyridyl molecule acts as a ligand for chelating with a plating catalyst.

[0024] as mentioned above, an adhesion operation and a coordination operation may be attained by the chemical group of a large number accompanied by bonding between each chemical group, or other connection. The connection which connects many functional groups may be various die length and chemical composition. In the example, it is [3- (trimethoxysilyl) propylamine and] a quinoline. - 8 - Sulfonic-acid chloride is contained. An amino silane is used as a

base adsorbent. In this case, the covered base is a quinoline. - 8 - You are made to react with sulfonic-acid chloride, and that SO₂ Cl radical carries out coupling to the amine radical on the front face of covering, sulfonamide connection is formed, and that quinoline radical works as a catalyst coordination part. In order similarly to apply 3-(trimethoxysilyl) propylamine to a base, to be after that and to form amide connection, it is 4 and 4'-dicarbonyl chloride. - It is possible to make it react with the acid-chloride radical of a 2 and 2'-bipyridine. The pyridyl part of this complex works as a catalyst coordination radical. For example, it is possible to carry out condensation of other silylamine like 3-(triethoxy silyl) propylamine by the same method. In an option, carrying out condensation of a suitable coordination precursor like 3-(trimethoxysilyl) propylamine and the hydroxyl of the polyethylene base by which chemical etching was carried out able [the amino group] to condense with a suitable coordination compound like chlorination nicotinoyl after formation of oxygen-silyl association by methanol emission is performed.

[0025] Alternative photochemistry-pattern formation and metalization are attained by use of the coordination chemistry radical containing a radiation (light) susceptibility chromophore. or [in this case, / that the chemical group on a base front face denaturalizes by the alternative photolysis or radiation ablation, and the coordination capacity in the selected thin film surface area declines remarkably] -- or it is removed. Then, the positive type image of a use photo mask is obtained by exposing the base following on a plating catalyst and a metalization solution. For example, beta - Trimethoxysilyl ethyl -2 - The pyridyl radical of a pyridine works as a chromophore for making easy alternative metalization on the front face of a base by the micro lithography technique following pattern formation and it.

[0026] It is possible similarly to use the coordination thin film from which the non-coordination nature machine in the thin film is changed into a coordination radical by the alternative photolysis. For example, an azoxybenzene derivative is photoisomerized from the azoxybenzene radical which weakly or completely is not configured on 2-hydroxyazobenzene radical to configurate. The chelate ability of 2-hydroxyazobenzene and a 2-(2- pyridyl azo)-1-naphthol is Calabrese included in this specification as reference. It is already explained to others, Inorg.Chem., 22, and 3076 (1983). A photo-Fries reaction is another possible means for giving a suitable coordination radical. By this reaction, UV irradiation for example, of the poly acetoxystyrene is carried out, and it is possible to give the 2-hydroxy acetophenone part to configurate.

[0027] According to the class of radiation (light) susceptibility ingredient to be used, such conversion can be attained using various sources of exposure, and an image formation means. For example, probably ultraviolet radiation or the light is suitable for conversion of a certain kind, and, on the other hand, they are other sources of exposure or X like [conversion] an electron beam. Probably, line processing is needed. Such an energy source is for example, an ultraviolet-rays contact printer. - (ultraviolet contact printer) A projection stepper (projection stepper), an electron beam writer (electron beam writer), and X It can provide for this contractor like a line contiguity printer (x-ray proximity printer) with a well-known image formation means.

[0028] for such pattern formation of a coordination thin film, that thin film is a super-thin film -- desirable -- this specification -- this "super-thin film" -- molecular layer [of a piece] (monomolecular layer) - it is defined as what means the thin film of the compound thickness between the layers of about ten molecules. Such a thin film can be formed by the dipcoat approach or the vacuum evaporation approach so that it may be well-known at this business. Alternative plating will not be given to altitude in the coordination thin film made from the multiplex layer of a coordination radical. The radiation (light) exposure is impossible for fully penetrating the whole thickness of a multiplex layer thin film, will make a coordination radical remain as it is in the base surface area which is not desirable, and will bring about un-choosing-plating as a result by it. since the exposure is able to penetrate the thickness of a super-thin film easily -- precision with such a more expensive super-thin film -- pattern formation -- possible -- the higher image as the result -- it is possible to obtain resolution.

[0029] As mentioned above, this invention gives the base front face containing the chemistry functional group which can be combined with a metalization catalyst from a solution. One of the approaches which combines a catalyst with a base front face is based on metal-ligand complexing or a coordination reaction. Although not restrained by the theory, it is the base ligand L. The capacity combined with a non-electrolyzed catalyst like a rose JIUMU (II) catalyst is the generation equilibrium constant K f about the complex-ized reaction (I) by which the degree was generalized. It is easily determined by measuring.

[0030]

$\text{Pd}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons \text{PdL}^{2+} \text{ (I)}$

the inside of a formula, and K f it can set for a reaction (I) -- "-- product concentration: -- the ratio of reactant concentration" -- equal -- namely [0031]

[Equation 1]

$$K_f = \frac{[PdL^{2+}]}{[Pd^{2+}][L]}$$

It comes out.

[0032] K_f of a big value Probably, irreversible association is shown to the powerful **** essence target of a catalyst to a ligand. Generally, the example of a complexing reaction is summarized in the table about this. A.Martell Others, "Critical Stability Constants", Plenum Press, and NewYork (1975) Please refer to. Although small deer data are not reported about the palladium (II) coordination reaction, the general tendency of a complexing reaction can be obtained by investigating the formation constant value about nickel (II). Palladium is immediately under nickel and has a coordination property similar to nickel in a periodic table. The result related with nickel ion is K_f with a larger multidentate ligand (chelate) than the corresponding single seat machine by the chelate effect. Giving is shown. In this case, a technical term "a single seat machine" means the chemical group which can give only one ligand binding site, and means at least one chemical group [a technical term "a multi-seat machine"] which can give many ligand binding sites from one. For example, 2 and 2' - Chelation of nickel (II) by the bipyridine generates 30 times as stable a complex as a screw-pyridine complex as a result stably 10,000 times rather than a pyridine complex. Furthermore, it is thought that the metal sludge with which higher K_f has relative more big adhesion to a base in the case of consecutive metalization is given.

[0033] Therefore, since a bipyridyl forms relative more powerful association with a non-electrolyzed metalization catalyst and the metal sludge of high quality is given more by it, a bipyridyl is more desirable than mono-pyridyl. It is possible to deposit the thick adhesion metal plating which includes metal plating with a thickness [on a smooth non-etched front face] of about 2500A or more by use of a suitable polydent radical. It adds to a bipyridyl, for example, they are 2, 2':6, and 2". - 1 A TAPI lysine, an oxalate, ethylenediamine, 8-hydroxyquinoline, 10 - A number like a phenanthroline many of other multi-seat machines can be used as a suitable coordination radical. An organic phosphine, nitril, carboxylate, and a thiol are also configured in a palladium radio solution metalization catalyst and fitness, namely, it is big K_f . Probably, it is shown. For example, 3-mercapto propyl - Triethoxysilane, 2 -(diphenyl phosphino)- Ethyltriethoxysilane and cyano methylphenyl trimethoxysilane can work as a suitable catalyst coordination radical by this invention. It is back-coupling (π^*) in the ligand. Aromatic series heterocycle like the coordination radical which has an electron orbit, for example, a pyridine, and other nitrogen-containing aromatic compounds is also desirable. Such a radical is $\text{dpi} \rightarrow \pi^*$ which promotes complexing. A back-bonding interaction is produced. For example, although the benzyl-chloride radical had only poor coordination capacity, it was discovered that alkyl pyridyl gives the good coordination over a non-electrolyzed catalyst.

[0034] It is possible palladium, platinum, a rhodium, iridium, nickel, copper, silver, a metal like gold, and to use those various compounds as a non-electrolyzed catalyst by this invention. The compound containing palladium and palladium and a constituent bring about the catalytic activity which was generally excellent, therefore are desirable. Especially a desirable palladium kind is a 2 chlorination screw. - (benzonitrile) Palladium, 2 palladium chlorides, and Na_2PdCl_4 It contains. A salt of other PdCl_4 2- like potassium salt and a tetraethylammonium salt is also suitable.

[0035] It is desirable to apply the non-electrolyzed metalization catalyst used for the approach of this invention to a base in the form of a solution as for example, an aquosity solution or an organic solvent solution (spreading). As the suitable organic substance, dimethylformamide, toluene, a tetrahydrofuran, and a metalization catalyst can mention into it the other solvents which can dissolve by effective concentration.

[0036] The means for contacting a base in a catalyst solution continues broadly, is various and contains immersion and the spray coating cloth of the base to the inside of a solution. Catalyst solution contact time required in order to give complete metalization of a contact area changes according to a catalyst solution presentation and its aging.

[0037] Various catalyst solutions preferably stabilized for decomposition prevention have been used good. For example, the catalyst solution may also contain the auxiliary ligand and the auxiliary salt, and buffer for increasing the stability of a catalyst, and other ingredients. Although it does not desire to be restrained by the theory also here, it is L.Rasmussen, C.Jorgenson, Acta.Chem.Scand., 22, and 2313, for example. (1986) Many catalyst solutions used for this invention are considered that formation of oligomerization and an insoluble oxo compound decomposes with time as reported.

Existence of the catalyst oligomer in the catalyst solution may check the selectivity of the metalization of a base by which had the bad influence on the capacity of the catalyst which carries out induction of the metalization, and/or pattern formation was carried out. For example, the solubility of the oligomer may fall and precipitate of the catalyst may arise as the molecular weight of such catalyst oligomer increases.

[0038] For this contractor, the suitable reagent for stabilizing a catalyst solution may change according to the specific

catalyst used so that clearly. For example, in order to control formation of the oxo-bridge formation oligomer of the metalization catalyst structure like $\text{Cl}_3 \text{PdOPdCl}_2 \text{3(H}_2\text{O)-}$ or $\text{Cl}_3 \text{PdOPdCl}_2 \text{3 4-}$ is assumed to be, it is possible by adding superfluous chloride ion and reducing pH to stabilize the metalization catalyst of PdCl_4^{2-} in an aqueous solution. This is the sodium chloride or tetraethylammonium chloride (TEACl) of sufficient concentration. The stability of the included catalyst solution is supported by the large thing compared with the stability of the PdCl_4^{2-} -solution which does not contain such a reagent. stabilization of such a catalyst adjusts chloride ion concentration during preparation of the catalyst solution -- or after the catalyst solution acquires catalytic activity at its maximum, it is possible by adjusting chloride ion concentration to carry out. Other anions (for example, bromine ion and iodine ion) which prevent the formation of catalyst oligomer other than a chloride are the suitable reagents for stabilizing a catalyst solution.

[0039] The effectiveness of a cation is also accepted. For example, $\text{Na}_2 \text{PdCl}_4$ Suitable use of the receiving sodium chloride gives the catalyst solution stabilized in activity. However, in using an ammonium chloride instead of a sodium chloride into this solution, the activity as a metalization catalyst being slight or the solution which is not arises as a result. In this case, lack of that catalytic activity is cis- [stable in a solution]. - Or transformer- $(\text{NH}_3)_2 \text{PdCl}_2$ It is thought that it is the result of forming a seed.

[0040] It is TEACl instead of a sodium chloride. Although an induction period for a catalyst solution to reach the maximum activity by using it becomes shorter, if it becomes activity, on the other hand, the catalyst solution will maintain the condition that several days were alternative and it was stabilized. Furthermore, although some cations are suitable and obtain, it can point out that it will opt for selection of a cation according to the specific metalization process. For example, generally in the application of ultramodern microelectronics, use of sodium ion is avoided if possible, therefore it is TEACl as a catalyst solution stabilizer. Probably, it will be desirable to use it.

[0041] It was discovered that it is also possible to stabilize the catalyst solution of pH higher than 4 of higher pH (low acidity) using a suitable buffer solution. As for pH of a catalyst solution, it is desirable to be adjusted by the metalization catalyst and the buffer component which is not configured intentionally. 2- which calls a desirable buffer "MES" on these available specifications from Aldrich Chemical Company in the case of Pd(II) metalization catalyst (N-morpholino) It is ethane sulfonic acid. This buffer is electric dissociation exponent of 6.15. It has and is Biochemistry besides Good, and 5 (2). pp.467-477 (1966) It is explained.

[0042] In addition, affecting the stability and metalization activity of the catalyst solution which the solution preparation approach uses for this invention was discovered. For example, the catalyst solution shown in the examples 16 and 17 of this specification is the acetate buffer of primary quantity in general equal to each, a sodium chloride, and $\text{Na}_2 \text{PdCl}_4$ and $3\text{H}_2\text{O}$. It is used and prepared. At the example 16 of this specification, they are NaCl, and $\text{Na}_2 \text{PdCl}_4$ and $3\text{H}_2\text{O}$. The included aqueous catalyst solution reaches activity at its maximum as a metalization catalyst about 24 hours after preparation at a room temperature. That catalytic activity is maintained by adding the acetate buffer of the above-mentioned amount to this activity solution. The acetate buffer in an aqueous solution in contrast with this, NaCl, and $\text{Na}_2 \text{PdCl}_4$ and $3\text{H}_2\text{O}$ In preparation of a catalyst solution which is explained to the example 17 of this specification by coincidence mixing, the catalyst solution which takes about 11 days to reach the activity at its maximum as a metalization catalyst is obtained.

[0043] It is also discovered that it may compete with a catalyst for the component of a catalyst solution to combine with a base coordination part. the case of 4, 4'-(dicarboxylic acid - (N-3- (trimethoxysilyl) propyl) amide)-2, and 2' bipyridine -- electric dissociation exponent of the pyridyl radical a value -- 1 protonation (monoprotonation) a case -- about 4.44 -- it is -- 2 protonation (diprotonation) a case -- about 2.6 it is . About this, it is K.Nakamoto, J.Phys.Chem., 64, and 1420 (1960). Please refer to. For example, in the case of a PdCl_2/HCl catalyst (aqueous) solution, it is HCl. That pyridyl radical is protonated and it will compete with association with the palladium catalyst of this part effectively. Although an electrostatic interaction may still arise between a metalization catalyst and such a protonation coordination radical, coordination type association will decrease greatly. For example, it was discovered by removing such a coordination contention object from a catalyst solution that coordination type association of said catalyst to a base coordination functional group increases.

[0044] The base of various classes is usable by this invention. For example, the base of others like a dielectric material like the polymer base used for a conductive ingredient (for example, copper covering printed wired board) like a tungsten or copper, a semiconductor material like the doped silicon, and an electronics application as the base or a ceramic base, photoresist covering and a glass base, and a quartz base can be mentioned. Similarly, various metals, such as cobalt, nickel, copper, gold, palladium and those alloys, and other alloys like the nickel-iron-boron alloy further called a permalloy (permalloy), may be galvanized by this invention. As a non-electrolyzed metalization bath of suitable industrial use, it is Shipley Company (Newton, Massachusetts). Niposit 468 marketed The nickel nonelectrolytic plating

solution called can be mentioned.

[0045] it is like the plating on a ceramic ingredient like a printed circuit, the nonelectrolytic plating in printed wired board manufacture and a ceramic resistor, and ceramic patchboard including the approach of this invention metalizing the through hole front face of a double-sided printed wiring board or a multilayer printed wiring board, and plating of an integrated circuit -- it is usable in all non-electrolyzed metalization processes in general. Furthermore, generally it is especially contacted to the compound or constituent with which the through hole wall of non-conductivity contains a non-electrolyzed catalyst coordination radical by this invention about metalization of the through hole of a printed wired board. It is possible to mix that coordination compound or constituent with liquefied support, and to process a through hole front face using this mixture. After such conditioning, the processed through hole front face is contacted for a suitable non-electrolyzed catalyst (for example, catalyst solution explained to the example 12 of this specification), and the through hole wall is metalized by the standard approach after that. Non-electrolyzed nickel plating or non-electrolytic copper plating of a through hole is common.

[0046] Especially this invention is useful when making the circuit line in an electronic printed wired board (circuit line). Nonelectrolytic plating is an additive process which enables production of the circuit line of the high resolution which has a in general perpendicular side attachment wall. This invention enables production of the circuit line of a high resolution, without using a photoresist pattern formation phase. For example, as mentioned above, it is possible to make it denaturalize alternatively so that the coordination radical of the form of a pattern alternative on a base front face may be given for a suitable coordination radical or its precursor. The metalized pattern formation image is given in the metalization performed after that.

[0047] The approach of this invention is useful also in order to metalize the lipid capillary fine structure which is the hollow cylinder structure formed by the bimolecular membrane to about ten layers. The typical diameter is abbreviation. 0.2-0.3 It is a micron and the wall thickness is abbreviation. It is 5-50 nanometers. The phosphocholine tip radical or phosphoric-acid radical which the lipid exposed is able to work as a catalyst coordination radical.

[0048] Many applications about the metalization capillary and metalization capillary composite material containing an electromagnetic radiation absorber, an electron emission front face, and an emission control agent (controlled releasereagent) are known as explained to U.S. Pat. No. 4,911,981 included in this specification as reference. Generally the conventional lipid metalization approach needs many processing phases, produces breakage of the lipid as the result, and decreases the aspect ratio (aspect ratio) from the capillary at the time of formation remarkably to a metalization capillary. It is very desirable for the application object of much fine structures to maintain the aspect ratio of the capillary during metalization processing. In metalization by this invention, the processing time and a processing phase become maintainable [the aspect ratio of a capillary] few therefore as compared with the conventional system.

[0049] This invention will be better understood by referring to the following examples.

[0050]

[Example]

At the example below general explanation, all measurement of a contact angle is immobilization dropping tests (sessile drop method) which use the contact angle goniometer of waterdrop and a NRL Zisman mold. It carried out using water. About ultraviolet absorption data, it is Cary 2400. It recorded on the spectrophotometer. Because of measurement of the thin film on a silica slide, it is the surface concentration of 10 M about a molar absorption coefficient (epsilon). It calculated from the measurement absorption value based on the thin film path die length of 2x10 to 7 cm. About the nitrogen gas used for desiccation, it is 0.22 micrometers. It filtered before use by letting a filter pass. Deionization of all the water was carried out.

[0051] The following technical term has the semantics of a degree, when this example attaches and describes a parenthesis.

[0052] The "standard defecation approach" continues in 30 minutes, and is 1:1 v/v. Dark HCl: Mean that a base is immersed into the solution of a methanol. It stores into it until it washes with water, and is immersed for 30 minutes into concentrated sulfuric acid and it uses it after that, moving the base to the container of a boiling water. Took out the pure base from the ebullition water bath, and it was made to dry with nitrogen just before use, or [instead] soaked into the acetone.

[0053] A "100 %Co metalization bath" means the bath prepared as follows. 6.0g CoCl₂ and 6H₂O 10.0g It is deionized water 150mL about NH₄Cl and a 9.8g ethylene-diamine-tetraacetic acid disodium salt. It dissolves in inside and is 1 M NaOH(water). By adding a solution, it is the pH 8.2 It carried out. water 100mL Inner dimethylamine borane complex 8.0g from -- the above-mentioned Co solution of three volume was added to solution 1 volume which changes. "50% metalization bath" means the bath prepared by diluting the above "a 100 % metalization bath" of one volume with the water of one volume. "25% metalization bath" means the bath prepared by diluting the above "a 100 % metalization

bath" of one volume with the water of three volume.

[0054] "MES the buffer solution" means the solution prepared as follows. It is 2.13g, being accompanied by stirring until it dissolves. MES and H₂O The solid-state was added to water 50mL. By adding rare NaOH guttate, it is pH of the solution 4.9-5.0 It adjusted. In order to make the final buffer solution, they are 100mL(s) about the solution. It diluted. This solution is MES of 0.1M. It has concentration and this is called "MES buffer-solution A" on these specifications. "MES the buffer solution B" and "MES buffer-solution C" -- pH of these solutions -- each -- 5.7 6.4 it is - except for things, it prepared by the same method as "MES buffer-solution A."

[0055] Example 1 this example illustrates the method of giving the coordination layer to the base front-face top by the dipcoat.

[0056] The fused silica slide (ESCO Products or Dell Optics) of a 1 inch square was defecated by the "standard defecation approach." The contact angle of 5 ** which shows the base front face of a pure hydrophilic property was acquired. This slide was dried under nitrogen and it placed into the glass electrode holder which enables exposure of those slide both sides. this assembly -- 1mM in an acetic acid Toluene solution 250mL -- further -- 1 % (v/v) beta-Trimethoxysilyl ethyl-2- Pyridine (available from Huls America-Petrarch Systems) It put in into the included beaker. The solution was heated for about 40 minutes until it reached the temperature of about 65 degrees C. The solution was still transparence colorlessness during heating. The slide was taken out from the solution and it washed twice in toluene. Just after that, in order to make adhesion of a silane compound perfect, the slide was calcinated for 3 minutes by 120 ** on the front face of a hot plate. It had the 45-degree contact angle which shows that the silane compound which is hydrophobicity more has combined the slide to the hydrophilic quartz front face after heating. In this way, the ultraviolet absorption spectrum of the covered slide was measured as compared with the contrast criteria of a non-covering fused silica slide. The absorption maximum is 200nm. 260nm It set and accepted, was epsilon= 4900 M-1cm-1 in the former, and was epsilon= 3700 M-1cm-1 in the latter. This spectrum and beta in an acetonitrile - Trimethoxysilyl ethyl -2 - The coincidence between the spectrums of a pyridine proved association of said silane compound to a fused silica front face. According to the count based on the relative strength of the band of a front face and the analog of a solution, said silane compound is the average surface coating in a monomolecular layer mostly.

[0057] Example 2 this example illustrates the method of giving the coordination thin film to the base front-face top by spin covering.

[0058] The fused silica slide of a 1 inch square was defecated by the "standard defecation approach", and it dried as explanation of an example 1. The slide was placed on the vacuum chuck of Headway Research Standard ModelSpincoater. the up surface whole of the slide -- the inside of an acetic acid -- 1mM a methanol -- further -- 1 % (v/v) beta- Trimethoxysilyl ethyl-2- The solution containing a pyridine was applied. It continues in 30 seconds and is 6000rpm. The superfluous solution was removed by carrying out the spin of the slide. After that, it is 3 at 120 ** on a hot plate front face. The slide was calcinated for the part. After heating, the slide gave the 44-degree contact angle. Although that ultraviolet absorption spectrum was quantitatively similar with the ultraviolet absorption spectrum of a covering slide prepared in the example 1, in this case, that spectral band is stronger than the band with which the spectrum of an example 1 corresponds to formation of a massive thin film so that it may ****, and it was double width.

[0059] Example 3 this example illustrates the stripping of the outside layer of said massive thin film for producing the surface thin film of some molecular layer thickness from one.

[0060] The covering silica slide prepared in the example 2 was placed into the glass electrode holder which enables exposure of the slide both sides. The assembly is immersed into a tetrahydrofuran and it is the solution 0.5 It was made to boil [time amount]. The slide was taken out from the solution, and it washed by the tetrahydrofuran of a room temperature, and was made to dry under nitrogen. The ultraviolet absorption spectrum is equal to the spectrum of a slide prepared in the example 1, the outside layer of the thin film is removed, and this shows that super-***** of the thickness of some molecular layers arose from one on the base.

[0061] Example 4 this example is the in situ (inch situ) of a coordination thin film precursor. The method of adhering the coordination thin film precursor on the front face of a base following it is illustrated as formation.

[0062] A coordination precursor is 4 and 4' . - Dicarboxyl chloride -2, 2' - It was a bipyridine. A.Sargeson which applies this compound on these specifications Others, Aust.J.Chem., 39, and 1053 (1986) It is 4 and 4' so that it may be explained. - Dimethyl -2, 2' - A bipyridine (Aldrich Chemical Co.) is oxidized using acid potassium permanganate, and it is 4 and 4' . - Dicarboxy - 2 2' - It prepared by making it a bipyridine. This dicarboxy compound 3.5g (1.39 mM) and toluene (Aldrich Sure Seal) 60 mL It puts into a flask and is thionyl chloride (Aldrich Gold Label) 50 mL (68.5 mM) after that. It added quickly. CaSO₄ The reflux condenser equipped with the dry pipe was attached in the flask, and the mixture was flowed back for 6 hours. The solution of the yellow which dissolved in general while all flowed back, and became muddy slightly of the ingredient which was insolubility first was given. The solution was cooled to the room

temperature and it filtered through the frit glass funnel. It condensed under reduced pressure of filtrate, the solid-state obtained as the result was again dissolved into toluene, and it condensed under reduced pressure until it removed all the thionyl chlorides of a minute amount. The solid-state (3.9g) of the yellow obtained as the result was processed and filtered by activated carbon in ebullition toluene. It is abbreviation about the filtrate. It condensed to 25 mL. At the time of cooling, it is 4 and 4' - Dicarbonyl chloride -2, 2' - Bipyridine (2.6 g, 67%) As a solid-state of the off-white of mp 142 - 144 **, it crystallized from the filtrate.

[0063] Analysis result. C₁₂H₆N₂Cl₂O₂ Related calculated value : C, 51.27 ; H, 2.15 ; N and 9.97. Measured value : C, 51.32 ; H, 2.27 ; N and 9.54.

[0064] To the flask held in the drying closet, it is 0.0703 g (0.25 mM). 4 and 4' - Dicarbonyl chloride -2, 2' - A bipyridine and 50 mL An acetonitrile is filled, and the solution was heated and boiled in order to make the dissolution easy. 50 mL The acetonitrile was added further and the solution was cooled to the room temperature. The triethylamine (Aldrich Gold Label) for an excess (amount-used 100microL; initial-complement 69 muL and 0.50 mM) (this triethylamine is beforehand dried through the column of an Activity I alumina) is added, and it is 3 of 89microL (0.50 mM) after that. - (trimethoxysilyl) Propylamine (Huls America-Petrarch Systems) It added. They are 250mL(s) about the volume of the mixture. In order to make it increase, the acetonitrile was added, and the reaction flask was shaken. the ultraviolet absorption spectrum of the solution of the thin yellow -- 4 and 4' - Dicarbonyl chloride -2 and 2' - A bipyridine and 3- (trimethoxysilyl) propylamine -- coupling -- carrying out -- molecular formula C₂₄H₃₈O₈N₄Si₂ ** 4, 4'-(JI (carboxylic-acid - (N-3- (trimethoxysilyl) propyl) amide))-2, 2' which it has - It proved having given the bipyridine. This compound is called "UTF-14B3" on these specifications.

[0065] The fused silica slide was defecated by the "standard defecation approach", and it put in into the solution of the thin yellow of the UTF-14B3 above-mentioned compound. The solution was heated at 60 degrees C for 40 minutes. After that, the slide was taken out, and it washed twice in the acetonitrile, and calcinated for 3 minutes by 120 ** on the pot plate. After heating, the covered slide gave about 15-degree contact angle. It proved that 14BUTF-3 compound combined the ultraviolet absorption spectrum with the slide front face, and it was shown that it is the molecular layer whose thin film thickness on the slide is 1-two.

[0066] Example 5 this example illustrates the method of combining the palladium radio solution metalization catalyst to 14BUTF-3 compound by a series of attached processing.

[0067] 14BUTF-3 compound 0.002 M The acetonitrile solution was prepared as explanation of an example 4. To this UTF-14B3 compound solution, it is the 2 chlorination screw of this volume. (benzonitrile) 0.002 M of palladium The acetonitrile solution was added. The ultraviolet absorption spectrum is about 220nm characteristic of a catalyst-ligand complex. 327nm By showing the new double-width absorption band which can be set, it proved that said palladium compound combined with 14BUTF-3 compound.

[0068] Example 6 this example illustrates the method of combining the palladium radio solution metalization catalyst to 14BUTF-3 compound by instantaneous attached processing.

[0069] To the flask held in the drying closet, they are 4 of the ratio of concentration of 0.1 mM, 0.2mM, 0.1mM, and 0.25mM, and 4' respectively. - Dicarbonyl chloride -2, a 2'-bipyridine, 3 - (trimethoxysilyl) Propylamine, 2 chlorination screw (benzonitrile) Palladium and triethylamine were put in. It is 50 mL in order to dissolve the solid-state. The acetonitrile was added. After that, since the volume of a solution was increased to 100 mL, the acetonitrile was added. The ultraviolet absorption spectrum of the solution of the red - orange proved formation of 14BUTF-3 compound, and association of said palladium catalyst to 14BUTF-3 compound in accordance with the ultraviolet spectrum of an example 5.

[0070] Example 7 this example illustrates the method of metalizing the base front face by the approach of this invention.

[0071] A fused silica slide is covered with 14BUTF-3 compound as explained by the example 4, and it is 0.1 M HCl after that. It is 84 mg per 1l. of water solutions. PdCl₂ It was immersed into the included solution. The solution was calmly stirred for 40 minutes, and after that, the slide was taken out and it washed twice underwater. The ultraviolet spectrum showed the strong double-width absorption band (epsilon=70000 M-1cm-1) in 220nm which shows association of said catalyst, and the weak absorption band (epsilon=9800 M-1cm-1) in 327 nm. These bands are PdCl₂ in an acetonitrile. In accordance with the band (see the examples 5 and 6) checked about 14BUTF-3 complex, it is shown that the surface-coupled complex and a solution phase complex are similar. The part exceeding 95% of the coordination part of 14BUTF-3 front face is PdCl₂. It discovered having received the seed. PdCl₂ from the catalyst solution by the UTF-14B3 surface thin film Time dependency of prehension was tested. 14BUTF-3 association PdCl₂ in the thin film The absorption intensity of 220 nm proportional to a content was measured according to the time amount which exposed 14BUTF-3 thin film to PdCl₂ / HCl solution. After exposing 14BUTF-3 thin film from the result for 15

minutes to PdCl₂ / HCl solution, about 85% of coordination part is PdCl₂. It became clear to have accepted the catalyst.

[0072] Example 8 this example illustrates that the joint rate of the metalization catalyst from the solution by the base coordination radical may be determined according to the class of metalization catalyst solution.

[0073] About the UTF-14B3 covering fused silica slide prepared as explanation of an example 4, it is a tetrahydrofuran. To the inside of 100mL 2 chlorination screw of 11 mg (benzonitrile) It processed using the solution containing palladium. The ultraviolet-spectrum absorption band in 220 nm and 327 nm which were checked after the processing is PdCl₂ in the inside of a surface thin film. Formation of 14BUTF-3 complex was shown. It was shown that association which exceeds 90% after the processing for 5 minutes of the surface thin film by the catalyst solution completed the test of the same time dependency of association as an example 7. PdCl₂ / 0.1 M HCl of an example 7 In order to obtain association of the degree which is equal to the degree of association at the time of using a solution (aquosity), the time amount exceeding 15 minutes was required.

[0074] Example 9 this example illustrates the method of metalizing the base by this invention.

[0075] They are PdCl₂ / 0.1 M HCl as the fused silica slide covered with UTF-14B3 as explained to the example 4 was explained by the example 7. It processed for 40 minutes using the solution(water). The processed slide was washed with water, it put in into the "25% Co metalization bath", and the bath was calmly stirred for 4 minutes. Emission and metalization of a slide of hydrogen gas were observed in this time amount. Thin uniform mirror-like Co metal plating covered the whole processing area of a slide, and was observed in it. The slide was taken out from the metalization bath, and it washed twice with water, and was made to dry under nitrogen. The processing by the same procedure of the fused silica slide which is not covered UTF-14B3 did not produce metalization. When not performing conditioning by the metalization catalyst solution, similarly processing by "25%Co metalization bath" of the fused silica slide covered UTF-14B3 did not produce metalization, either.

[0076] Example 10 this example illustrates the direct joining-together method of a metalization catalyst for a base front face.

[0077] n Oxide silicon wafer from the U.S. of a mold (Monsanto Co., St.Louis, MO) It defecated by the "standard defecation approach" and put in in the wafer base material in a beaker. To the beaker, it is PdCl₂ of an example 6. Fresh 0.001 M of 14BUTF-3 complex An acetonitrile solution is added and it is the solution 1.5 In the room temperature, it kept left [time amount]. After that, the wafer was taken out, and it washed twice by the fresh acetonitrile, and calcinated for 3 minutes by 120 ** on the hot plate. After that, it was immersed for 4 minutes during "25%Co metalization bath", the wafer was washed twice with water, and it was made to dry under nitrogen. Co metal plating was observed in the whole wafer area processed with the catalyst solution. PdCl₂ The metal sludge was not obtained depending on processing the pure silicon wafer which is not covered with 14BUTF-3 complex by "25%Co metalization bath."

[0078] Example 11 this example illustrates the removal method of the metalization catalyst combined with the outside layer of a massive surface coordination thin film. Reactivating the thin film which is obtained as the result and by which the decatalyst was carried out with another metalization catalyst solution enables surface metalization.

[0079] beta from an example 3 - Trimethoxysilyl ethyl -2 - The fused silica slide covered with the massive thin film of a pyridine was processed for 15 minutes with PdCl₂ / 0.1 M HCl(water) solution, as explained by the example 7. In addition to the band in about 200 nm and 260 nm, the processed ultraviolet absorption spectrum of a slide showed the absorption band in 235 nm. The 235 nm band is PdCl₂. Surface coupled beta - Trimethoxysilyl ethyl -2 - A pyridine complex is shown. Free-surface association beta - Trimethoxysilyl ethyl -2 - Existence of the band related with a pyridine is complexing PdCl₂ in the coordination part in a thin film. It was shown that there is a coordination part which it does not have. After that, as the fused silica slide was explained by the example 3, it was immersed into the heating tetrahydrofuran. It is a surface coupled PdCl₂ as an ultraviolet absorption spectrum is proved by disappearance of a 235 nm band, after taking out the slide from the tetrahydrofuran bath. Un-existing was shown. When were immersed during "25%Co metalization bath", and the slide processed identically did not metalize at all, un-existing [of the metalization catalyst on the front face] was proved. The reinforcement and the location of an absorption band in remaining 200 nm and remaining 260 nm were in agreement with the reinforcement and the location of an absorption band in 200 nm and 260 nm which were explained to the example 1 and which were observed in general in the case of the coordination thin film of the average thickness of a single molecule. When the absorption band of 235 nm was recovered by the spectrum and the slide was immersed during "25%Co metalization bath" by consecutive slide processing using a fresh metalization catalyst solution, Co metal deposited on the slide.

[0080] examples 12-18 -- these examples illustrate the method of controlling the catalytic activity of a metalization catalyst, and stability by preparation of the catalyst solution containing a specific additive. Each solution of these

examples was examined about metalization selectivity as follows. About the oxide silicon wafer from the U.S. of n mold, it is beta. - Trimethoxysilyl ethyl -2 - The dipcoat was carried out by the pyridine. This wafer and n of 2nd not covering The oxide silicon wafer from the U.S. of a mold was respectively processed with the above-mentioned catalyst solution for 15 minutes, and was washed twice with water. After that, it was immersed for 4 minutes during "25%Co metalization bath", each wafer was washed twice with water, and it was made to dry under nitrogen. After that, each wafer was inspected about the trace and quality of metalization. Although a covering wafer is metalized, when metalization of a non-covering wafer is not accepted, it is thought that plating is alternative. On the other hand, when a covering wafer and a non-covering wafer metalize both, it is thought that plating is un-alternative.

[0081] an example 12 -- the desirable non-electrolyzed metalization catalyst solution was prepared as follows about the stability, catalytic activity, and selectivity. 1.0 M NaCl(water) solution 1 mL Inside Na₂ PdCl₄ and 3H₂ O of 11 mg It put in into the container, and water was added so that the volume of the mixture might be set to 100 mL. The transparent greenish yellow solution obtained as the result was non-activity as a metalization catalyst at first. After leaving it for 24 hours at a room temperature, the solution became deeper yellow and the high activity and the selectivity as a Co metalization catalyst were shown. Both the catalytic activity and selectivity of the solution added still more nearly another processing, but ** also continued more than for 30 days, and was maintained.

[0082] Na₂ PdCl₄ and 3H₂ O of example 138.6 mg 100mL(s) The solution was prepared by dissolving into water. Immediately after preparation, this solution showed alternative Co metalization. However, the solution is unstable and precipitate of the oligomer containing palladium decomposed it within several hours.

[0083] Example 14 100 mL 11 mg in a measuring flask Na₂ PdCl₄ and 3H₂ O 0.1 M tetraethylammonium chloride water-solution 10 mL By adding, the solution was prepared and it diluted with water to the marked line. The solution of the transparent yellow had pH 4.5 within [in 1 hour after preparation], and it was alternative Co metalization catalyst in activity. It became the yellow which the solution bloomed cloudy within 24 hours from preparation, and became muddy, and the trace of a faint particle body was shown. pH of a solution -- this time -- about 4.2 it was . 0.22 micrometers The solution filtered through the cellulose filter and the solution which is not filtered showed alternative metalization. 48 hours after preparation, the solution was unusable as a metalization catalyst including solid-state precipitate.

[0084] the example 15 beginning -- as both sodium acetate and an acetic acid -- 0.5 M it is -- the acetate buffer water solution was prepared. This solution 2 mL 11 mg in a 100 mL measuring flask Na₂ PdCl₄ and 3H₂ O In addition, the flask was diluted with water to that marked line. The solution was transparent greenish yellow and was non-activity as a metalization catalyst at first. Within 24 hours after preparation, the solution became yellow, and although it was non-selectivity, it became the metalization catalyst of activity. The filtration which was explained in the case of the solution of an example 14 did not affect the property of the solution. Solution pH had been stabilized for at least two days after preparation (within the limits of 4.6-4.7).

[0085] activity catalyst solution of example 16 example 12 100 mL preparing -- the solution 2mL -- removing -- as both sodium acetate and an acetic acid -- 0.5 M it is -- 0.5 M acetate buffer water solution 2 mL It replaced with the aliquot. The solution of the transparent yellow obtained as the result is pH 4.55. It had and was Co metalization catalyst of selectivity in activity. The solution maintained the condition of the metalization catalyst of selectivity in activity for at least two days after preparation, and was pH 4.5 in yellow at the time.

[0086] 0.5 M of the NaCl(water) solution of example 171 mL, and 2 mL About an acetate buffer water solution (0.5 M buffer solution which is 0.5 M as both sodium acetate and an acetic acid), it is 11 mg in a 100 mL measuring flask. Solid-state Na₂ PdCl₄ and 3H₂ O The solution was prepared by adding to coincidence. After the dissolution of a solid-state, the flask was diluted with water to the marked line. The transparent greenish yellow solution had pH 4.7. Although pH had been stabilized in this value for at least seven days, the solution did not show the activity as a metalization catalyst at all during this period. The activity of the solution as a metalization catalyst increased slowly during three - the 4th which will follow it. The solution reached activity at its maximum as a Co metalization catalyst of selectivity about 11 days after preparation.

[0087] Example 18 10 mL 0.01 M It is 11 mg in a NH₄ Cl(water) solution. Na₂ PdCl₄ and 3H₂ O The solution was prepared by dissolving. The transparent greenish yellow solution was inactive as a metalization catalyst between at least the 2nd from preparation. the inside of this time amount -- 3.8 from -- the fall of pH of 3.5 arose.

[0088] Example 19 this example illustrates that the base needs a suitable coordination radical in order to metalize a base by this invention.

[0089] Three The oxide silicon wafer from the U.S. of n mold was defecated by the "standard defecation approach." It is beta as the 1st wafer was explained by the example 1. - Trimethoxysilyl ethyl -2 - The dipcoat was carried out by the pyridine. The 2nd wafer was covered with 4-chloro methylphenyl trimethoxysilane thin film using the surface silanizing approach of having been explained in the example 1. 45 degrees (the 1st wafer) of contact angles and 70 degrees (the

2nd wafer) of contact angles which show covering on those front faces of a wafer were acquired. The 3rd wafer was not covered but this wafer gave the contact angle of about 5 **.

[0090] In the activity catalyst solution of an example 12, it was immersed, each of these wafers was rinsed for 15 minutes, and it was immersed during "25%Co metalization bath" for 4 more minutes. Those wafers were taken out from said Co bath, and were rinsed, and it was made to dry under nitrogen. beta in the area where the mirror-like plating of the all-out homogeneity of Co metal was processed with the catalyst solution - Trimethoxysilyl ethyl -2 - It accepted on the pyridine covering wafer. Co metal plating was not accepted in the wafer of other both.

[0091] Example 20 this example illustrates alternative the non-electrolyzed metalization by this invention.

[0092] Two n The thermal oxidation object silicon wafer (350 oxide thickness of angstrom) of a mold is defecated by the "standard defecation approach", and it is beta as well as an example 1. - Trimethoxysilyl ethyl -2 - It covered with the pyridine. The integrity of a thin film was checked by measurement of a contact angle. It is Karl Suss Model 507X to those wafers. Karl Suss Model MJB 3 Contact Printer equipped with the xenon lamp (254 nm) Pattern formation was carried out using the **** mask using the ultraviolet-rays exposure to depend. UV output level -- 254nm setting -- 6.0 mW/cm2 it is -- the exposure time was 15 minutes. The 1st wafer was processed with the activity catalyst solution of an example 12, and it metalized by being immersed during "25%Co metalization bath" for 4 minutes. Pd/Sn consider the 2nd wafer that is the same as that of Cataposit 44 (Shipley Company, Newton, Massachusetts) It processed by the colloidal catalyst and metalized with cobalt by the standard approach. Each wafer was inspected under the optical reflecting microscope. In the case of the wafer processed with the solution of an example 12, a lack [the integrity of metalization in the plating area and the metal waste within a bare spot substrate] was excellent compared with the same description of the wafer metalized by Cataposit 44 catalyst.

[0093] Example 21 this example illustrates that it is possible to adjust the adhesion situation of metal plating over the base in which it is located in the bottom of it, by change of the chemical bond force between a metalization catalyst and a surface coordination radical.

[0094] Two beta as the oxide silicon wafer from the U.S. of n mold was defecated by the "standard defecation approach" and the 1st wafer was explained by the example 1 - Trimethoxysilyl ethyl -2 - The dipcoat was carried out with the pyridine solution. The 2nd wafer was processed with 14BUTF-3 compound as the example 4 explained. Each wafer was processed for 15 minutes with the activity catalyst solution of an example 12, and it rinsed twice, and soaked during "25%Co metalization bath" for 4 minutes. Those wafers were taken out from the bath, and were rinsed and it was made to dry under nitrogen. Perfect and uniform mirror-like Co metal plating was obtained on each wafer exposed to the catalyst solution. By the Dektak cross-section measuring instrument (profilometry), it is thickness (350**50A) equal on each wafer. Plating was checked. The fragment of Scotch (trademark) adhesive tape was stuck on the plating area of each wafer. The tape was torn off slowly and uniformly from each wafer. this tape -- tearing off -- beta-trimethoxysilyl ethyl-2- From the wafer processed with the pyridine compound, about 50 - 70% of Co metal thin film was removed as a flake. Also after it lengthened with attachment of a tape and ** performed ** repeatedly, from the 2nd wafer covered with 14BUTF-3 compound, Co metal was not removed at all.

[0095] Example 22 this example illustrates that it is possible to deposit the thick film of a high stress ingredient by processing of this invention.

[0096] The procedure of an example 21 was repeated except for having made the immersion time amount of the wafer of a under ["25%Co metalization bath"] increase from 4 minutes in 50 minutes. It sets during a metalization bath and is beta after about 5 - 10 minutes. - Trimethoxysilyl ethyl -2 - The almost all-out remarkable scar omission of Co plating on a pyridine covering wafer was accepted. Even 50 minutes after setting during the Co bath, on the UTF-14B3 covering wafer, it was uniform and Co metal plating of the shape of a mirror with adhesion force was accepted. A Dektak cross-section measuring instrument is related with this 2nd wafer, and is 2750**250. The metal thickness of angstrom was shown. If depended for tearing off with attachment of Scotch (trademark) adhesive tape as explained by the example 21, Co metal plating did not separate from the 2nd wafer.

[0097] Example 23 this example illustrates the degeneration method of the tungsten surface of metal by the approach of this invention.

[0098] CVD on three silicon wafers It is a tungsten 30% H2 O2 It defecated by being immersed for 1 hour into a solution(water), and rinsed after that. It is beta as the 1st wafer was explained by the example 1. - Trimethoxysilyl ethyl -2 - The dipcoat was carried out by the pyridine and the 2nd wafer was covered with 14BUTF-3 compound like [in the case of an example 4]. The 3rd wafer was not covered but was used as contrast criteria. In the "catalyst solution 2" as prepared in the example 28 of this specification, it was immersed, each wafer was rinsed for 15 minutes, and it was immersed for 4 minutes after that during "25%Co metalization bath." After that, each wafer was rinsed and it was made to dry under nitrogen. Although uniform Co plating was accepted in the 1st and 2nd covering Co tungsten wafer,

metalization was not accepted in the 3rd contrast criteria wafer at all. Metal adhesion [in / by Scotch (trademark) adhesive tape adhesion trial as the example 21 explained / a UTF-14B3 covering wafer] is beta. - Trimethoxysilyl ethyl -2 - It became clear that it is larger than the metal adhesion of a pyridine covering wafer.

[0099] Example 24 this example illustrates that the surface plating by nickel is possible by the approach of this invention.

[0100] Thermal oxidation object SiO₂ It is beta as the example 1 explained the wafer. - Trimethoxysilyl ethyl -2 - The dipcoat was carried out by the pyridine. The covered wafer (prepared in the example 28 of this specification), It is 0.5 with "the catalyst solution 2". It processed [time amount]. The wafer is rinsed and it is Niposit 468 (Shipley Company) after that. It was immersed for 20 minutes into the nickel radio solution metalization solution consider that is the same. This nickel metalization solution was heated at 25 degrees C, and it prepared according to directions of a manufacturer, and diluted to 5% in strength. The whole wafer area in contact with said catalyst solution was covered, and the uniform nickel sludge was obtained. beta - Trimethoxysilyl ethyl -2 - Pure thermal oxidation object which is not covered with a pyridine SiO₂ Although the wafer was processed by the above-mentioned approach, nickel did not deposit on the non-covering wafer.

[0101] Example 25 this example illustrates the variational method of the coordination part to the whole base by this invention.

[0102] Pori (4- vinyl phenol) (PVP, average-molecular-weight = 5000 g / mol) About an undiluted solution, it is 26g PVP. 74g It prepared by ultrasonicing the mixture of diglyme. 10 mL PVP In an undiluted solution, it is 125 mg. 4 4' - Dimethyl -2, 2' - The bipyridine was dissolved. About the thin film of this solution, it is 4000rpm. It is pure for 30 seconds. Spin covering was carried out on the oxide silicon wafer from the U.S. of n mold. Pure n It is PVP on the oxide silicon wafer from the U.S. of a mold. The contrast criteria wafer was prepared by carrying out spin covering of the undiluted solution by the same approach. It is at 90 degrees C about these two covering wafers. It calcinated for 0.5 hours. Each covering wafer was processed for 60 minutes with the activity catalyst solution of an example 12, it rinsed twice, and it was immersed for 4 minutes during "25%Co metalization bath", stirring. After that, those wafers were rinsed and it was made to dry under nitrogen. Perfect and uniform Co plating was accepted in the area contacted in said catalyst solution on the wafer covered with the bipyridine solution. Metalization of a contrast criteria wafer was not accepted at all.

[0103] Example 26 this example illustrates the method of metalizing the ingredient which contains a coordination part in a proper.

[0104] Two 100 mg samples of a natural alumina (Fisher Scientific; 80 -200-mesh powder; Brockman activity 1) It put in into the separate container. By fully continuing and washing using three 50mL fractionation of water, those samples were underwater equilibrated to each. the 1st sample -- contrast criteria -- carrying out -- underwater -- saving -- the 2nd sample -- the time -- **** stirring -- it processed for 15 minutes with the activity catalyst solution of an example 12, carrying out. The decantation of each sample was carried out, and it washed separately by the fractionation of six water, and was made to dry for 2 minutes on a suction filter after the last washing. After that, the "100 %Co metalization bath" was added to each sample, and the slurry obtained as the result was stirred for 60 minutes. In the case of the sample processed with the activity catalyst solution of an example 12, it is intense during stirring. H₂ Emission was accepted and Co metalization alumina particle of the ashes obtained as a result - black wore the MAG. The trace of metalization of the sample of contrast criteria was not accepted at all.

[0105] Example 27 this example illustrates the method of metalizing the ceramic ingredient by processing of this invention.

[0106] The Nextel fiber (3M Corp.) used in this example is a ceramic bicomponent fiber which was covered with the polymer matter and which was made from an alumina, boria, and a silica. As for the metalization sample of such fiber, the absorber of electromagnetic radiation etc. has many applications.

[0107] Nextel Roving 312 and Type 1800D Ceramic Fibers Three 1 inch fiber was used. Furthermore, the 1st fiber was used, without adding another processing. In order to remove the polymer surface coating, the 2nd fiber was defecated with the flame. The 3rd fiber was defecated by the "standard defecation approach." Each fiber was rinsed twice and it was immersed for 15 minutes into the activity catalyst solution of an example 12. Those fiber was taken out from the solution, and in order to remove a catalyst solution, it rinsed repeatedly. After that, "50%Co metalization bath" was used and those fiber was metalized. the black of hydrogen desorption and fiber which expresses each metalization of those fiber in each case -- finishing -- it accepted within [of the beginning] 2 minutes from exposure to the Co bath. Metalization of the 1st fiber was stopped after 7 minutes with the conclusion by water. The fiber of the metallic calx color was dried under nitrogen. It was shown that this 1st fiber wears the MAG with the attraction to a permanent magnet. It ended, after continuing metalization of the 2nd and the 3rd fiber for 60 minutes. The fiber of the metallic calx

color which wore the MAG in each of that case was obtained. Some scar omissions of Co metal from the fiber by which flame cleaning was carried out between rinsings of the fiber after metalization were accepted. The scar omission of Co metal from the 3rd fiber ("the standard defecation approach") was not accepted at all. When the fiber which is not processed with the activity catalyst solution of an example 12 was used and such a procedure was repeated, Co metalization was not obtained at all. Also when the above-mentioned procedure was repeated using the ceramic fiber which is not processed with said catalyst solution, Co metalization was not accepted at all.

[0108] Stabilization of said catalyst solution by preparation of the metalization catalyst solution by this invention in a larger pH value than an example 284 and accommodation of chloride ion concentration is illustrated.

[0109] Three catalyst solutions were prepared as follows. 11.3 mg Na₂ PdCl₄ and 3H₂O It added into [each] three 100 mL measuring flasks. 1 M NaCl(water) solution 1 mL The aliquot was added to the first two flasks and these were respectively named "the solution 1" and the "solution 2." 1 M NaCl(water) solution 2 mL The aliquot was added to the 3rd flask and this was named "the solution 3." After the dissolution of a solid-state, it is "MES of pH 4.9. 10mL(s) of buffer-solution A" The aliquot was added to each of these three solutions, and each flask was diluted with water to the volume of 100 mL. It is beta as three silicon wafers were explained by the example 1. - Trimethoxysilyl ethyl -2 - The dipcoat was carried out by the pyridine, and it processed by one of said the catalyst solutions 1, 2, and 3 to each, rinsed twice, and was immersed for 4 minutes after that during "25%Co metalization bath." No these wafers were metalized.

[0110] It is beta after leaving these three catalyst solutions overnight. - Trimethoxysilyl ethyl -2 - Each of three silicon wafers which carried out the dipcoat by the pyridine was again processed by one of said the solutions 1, 2, and 3, and was rinsed twice, and it was immersed for 4 minutes after that during "25%Co metalization bath." Complete metalization was accepted in the wafer processed with the solution 1 and the solution 2. Metalization was not accepted in the wafer processed with the solution 3 at all. The non-covering wafer processed with solutions 1, 2, and 3 was not metalized, either.

[0111] After that, it is a solution 2. 10 mL aliquot is removed and it is 10 mL of 1 M NaCl(water) solution. It replaced with the aliquot. The approximation-presentation expressed about the initiation component of these solutions is shown in the next table.

[0112]

[Table 1]

溶 液	[Cl ⁻]	pH	[MES]	mg Pd/0.1L
1	0.01 M	4.84	0.01 M	11.3
2	0.099 M	4.84	0.009 M	10.3
3	0.02 M	4.88	0.01 M	11.3

MES in these solutions The concentration of the sum total of Pd²⁺ corresponds to less than 10%. The grand total of chloride ion concentration participates in the main difference. As for the inside of the persistence time of these experiments, pH of solutions 1-3 stopped within the limits of 4.65-4.90.

[0113] beta by each of these solutions - Trimethoxysilyl ethyl -2 - The catalytic activity of these solutions of each was supervised every day by metalization using processing of a pyridine covering Si wafer and non-covering Si wafer and "25%Co metalization bath" following it. The solution 1 was used as contrast criteria. The solution 1 showed the alternative metalization operation of a covering Si wafer for about seven days after preparation. After that, the solution 1 lost the capacity which carries out the catalyst of the metalization on the front face of a wafer, and, finally produced brown precipitate. (The above-mentioned replacement back) A solution 2 kept on working as an alternative metalization catalyst of activity for about one month, and precipitate was not accepted at all. Therefore, it is possible by adding a lot of chloride ion aliquots to the solution [activity / as a catalyst] 1 to increase the stability of the solution by at least 4 times. The catalytic activity of a solution 3 increases slowly with time amount, and reaches with the activity maximum [after solution preparation] to the about 4 - 5th day. For [of an after / preparation] at least one month, the solution continued being the metalization catalyst of selectivity in activity. In this case, it is possible also by making chloride ion concentration increase twice at the time of solution preparation to extend the use life of that catalyst solution. However, adding more Cl⁻ at the time of solution preparation also increases the time amount for reaching the maximum activity. These approaches are used and it is pH4. It is possible to prepare the catalyst solution stabilized in remarkable big pH. for example, the approach which used "MES buffer-solution B" or "MES buffer-solution C" instead of "MES buffer-solution A", and was explained about the above-mentioned solution 2 -- about 5.7 Or 6.4 It is possible to prepare the catalyst solution stabilized in pH.

[0114] Example 29 this example illustrates the method of adjusting the minimum contact time between metalization

catalyst solutions and bases required in order to give perfect base metal-ization. This accommodation is attained by accommodation of the presentation of a catalyst, and aging.

[0115] after the processing for [in the case of this example, the "minimum solution contact time" is based on rinsing and subsequent "25%Co metalization bath"] 4 minutes -- beta- Trimethoxysilyl ethyl-2- **** all-out on a pyridine covering wafer front face -- in order to obtain alternative metalization, a metalization catalyst is defined as the time amount taken to contact that wafer.

[0116] Various catalyst solutions as shown in the following table were prepared. The presentation expressed to this table as a solution 1 is the same as the presentation explained in the example 12. "MES buffer-solution B" and "MES buffer-solution C" were used for each, and solutions 2 and 3 were prepared according to the procedure explained to the example 28. A solution 4 expresses the modification which ripened the solution 3 further. Aging of a solution measured on the basis of the time of dissolving a catalyst first at the time of solution preparation.

[0117]

[Table 2]

溶液	[CL ⁻]	[MES]	mg Pd/0.1L	溶液熟成	pH	最小接触時間
1	0.01 M	0	11.3	10 日	3.7	≥10分
2	0.118 M	0.009 M	10.3	2 日	5.3	1分
3	0.11 M	0.009 M	10.3	2 日	5.7	3分
4	0.11 M	0.009 M	10.3	30 日	5.7	2分

As shown in the above-mentioned table, accommodation of the minimum contact time can be obtained by change of the presentation of a catalyst solution, and aging. In the case of the solution 1 on aging the 10th, the minimum solution contact time was 10 minutes or more. In the case of the solution 2 on aging the 2nd, the minimum solution contact time was 1 minute. In the case of the solution 3 on aging the 2nd, the minimum solution contact time was 3 minutes. In the case of the solution 4 on aging the 30th, the minimum solution contact time was 2 minutes.

[0118] Example 30 this example illustrates the chemical degeneration method on the front face of a base for giving the functional group which can be configured with a non-electrolyzed metalization catalyst.

[0119] the high-density-polyethylene fragment which has a 83-degree contact angle and whose thickness magnitude is 2mm in 1 inch square -- water Inside of 46 mL 9.2 g K2 Cr2 O7 80 mL ** H2 SO4 from -- the inside of the 70-degree C acid dichromate solution which changes -- 1.5 It was immersed [time amount]. After that, It is the solution 1.5 It cooled to the room temperature [time amount], the polymer was taken out, and it washed serially with the water of the five sections, the acetone of the two sections, and the toluene of the two sections. After washing, the polymer had the 63-degree contact angle. It was immersed for 20 minutes into the saturated solution of the 2 chlorination screw (benzonitrile) palladium in toluene, and toluene washed the polymer after that, and it was dried under nitrogen. After that, it was immersed for 4 minutes during "50%Co metalization bath", the sample was rinsed twice, and it was made to dry under nitrogen. The adhesion plating of the shape of a mirror of Co metal continued and deposited to the whole area processed with said catalyst solution. Magnitude processed in the same procedure as the above [thickness having not contacted this 2nd square polymer to said dichromate bath to the 2nd high-density-polyethylene fragment which is 2mm by 1 inch square]. Metalization of this 2nd polymer was not accepted.

[0120] Example 31 this example illustrates the method of metalizing the polymer base by association of the coordination thin film to a polymer front face for having followed this invention.

[0121] It oxidized in the dichromate bath as the polyether sulphone (contact angle 53 **) fragment which is two whose thickness is 2mm in 1 inch square was respectively explained to magnitude by the example 30. After washing the sample serially with the water of the five sections, the acetone of the two sections, and the toluene of the two sections, (the contact angle after washing having been 64 degrees) and its sample were dried under nitrogen, and it exposed to the activity catalyst solution of an example 12 for 15 minutes. In this way, metalization of the processed polyether sulphone was tried as explanation of the example 30 in the case of polyethylene. The metalization on the front face of oxidation of the polyether sulphone did not take place at all, but this showed not generating the functional group which can configure the oxidation by the dichromate with the metalization catalyst. About the 2nd fragment of the polyether sulphone which oxidized, it is beta. - Trimethoxysilyl ethyl -2 - The dipcoat was carried out by the pyridine. This 2nd polyether sulphone sample had about 50-degree contact angle after covering. Processing of this 2nd polyether sulphone sample by the activity catalyst solution of an example 12 and "25%Co metalization bath" as above-mentioned made the sample surface part in contact with that metalization catalyst solution produce Co plating. Although this Co plating bloomed cloudy and was gray, it was all-out and uniform. Neither processing of the polyether sulphone sample which

did not oxidize by the dichromate, nor processing of the polyether sulphone sample which was not covered with a coordination thin film produced metalization.

[0122] Example 32 this example illustrates the method of forming the thin film in which the metalization on a base front face is possible by giving a surface absorption component, a coordination component, and a metalization catalyst continuously to a base front face.

[0123] 1 % (v/v) 3 - (trimethoxysilyl) 1.0mM(s) containing propylamine (referred to as "UTF-14" on these specifications) in an acetic acid With the methanol solution, the dipcoat of the pure fused silica slide was carried out. The covered slide had about 30-degree contact angle. The ultraviolet absorption spectrum showed the weak peak in 200 nm showing the silyl propylamine compound by which chemisorption was carried out. 20 mL It is 8-quinoline sulfonic-acid chloride (on these specifications, it is called "UTF-QS") of 100 mg, and 300 in an acetonitrile. μL The solution containing triethylamine (triethylamine which carried out predrying through the column of an ActivityI alumina) was added to the Coplin jar which holds the above-mentioned covering slide. the solution of the orange -- the time -- **** mixing -- it carries out, and the slide was taken out, and it washed by the acetonitrile, and was made to dry under nitrogen 1 hour after The dry slide had about 56-degree contact angle. The ultraviolet absorption spectrum showed the band by about 215 nm and 280 nm. These bands are bands ($\lambda = 214 \text{ nm}$ and $\epsilon = 45500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\lambda = 276 \text{ nm}$, $\epsilon = 6000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) accepted about UTF-14QS in an acetonitrile solution. It was in agreement and association of the above-mentioned quinoline sulfonic-acid chloride to a silyl propylamine covering front face was proved. ϵ obtained by 215 nm about the covering front face = 6000 The surface coating range with a UTF-14QS compound the value of $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ It suggested that it was larger than 20 %.

[0124] It is the slide covered after that by the UTF-14QS compound in the activity catalyst solution of an example 12 0.5 It immersed and rinsed [time amount] and was made to dry under nitrogen. Thus, the processed ultraviolet absorption spectrum of a slide showed association of a catalyst, and indicated the double-width shoulder ($\epsilon = 13000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) in about 290 nm to be the strong extinction ($\epsilon = 32000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) in 210 nm. Catalyst coordination was checked by processing the slide for 4 minutes by "25%Co metalization bath." The whole front face of the slide processed with the catalyst solution was covered, and Co plating of the shape of a smooth and all-out mirror was obtained. The slide which was not exposed to the metalization catalyst although covered with the UTF-14QS compound and which was prepared similarly was not metalized on the occasion of processing by the above-mentioned Co solution.

[0125] Example 33 this example illustrates that it is possible to metalize the base which denaturalized by the chelate formation radical which has an ethylenediamine functional group according to the approach by this invention.

[0126] The microscope slide of two or more glass was defecated by the "standard defecation approach." Huls of America (Bristol, PA) from -- formula which comes to hand $(\text{CH}_3 \text{ O})_3 \text{ SiCH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ NHCH}_2 \text{ CH}_2 \text{ NH}_2$ N-2-aminoethyl-3-Aminopropyl trimethoxysilane (on these specifications, it is called "UTF-EDA") was used as surface coating given to these slides. the acid anhydrous methanol (Aldrich Sure-Seal containing the acetic acid of 1.0mM) of 94 volume %, and 5 The water of volume %, and 1 UTF-EDA of volume % from -- the above-mentioned pure glass slide was processed by being immersed for 15 minutes into the fresh mixed liquor of 250 mL which changes in a room temperature. These slides were taken out from the processing solution, and it washed twice in the methanol, and further, in order to remove a residual solvent, in 120 **, it calcinated for 5 minutes on the hot plate front face. In the newly prepared slide, the contact angle was about 17 degrees. The contact angle increased slowly with time amount, and reached the stable value of about 30 degrees within 12 hours after sample preparation.

[0127] UTF-EDA which plays a role of contrast criteria The slide of the pure null which is not covered, and UTF-EDA prepared as above-mentioned Each of a covering slide was processed for 30 minutes with the metalization catalyst to which it was explained as a solution 1 of an example 28. aging of those catalyst solutions -- three days -- it is -- pH -- 4.9 it was . After that, each of the slide was rinsed 3 times and it was immersed for 7 minutes during "25%Co metalization bath." UTF-EDA The whole processing area by the solution 1 of a covering slide was covered, and Co metal plating of the shape of a uniform mirror was accepted. It is the UTF-EDA that metalization does not arise at all on a contrast criteria slide. It was shown that metalization of a covering slide is alternative. The perfect adhesion of Co metal to a slide was checked by the implementation of a Scotch (trademark) tape adherence test to Co metal plating. This is UTF-EDA which the catalyst was carried out and was metalized by the approach of this invention. beta as which the thin film was explained to the example 21 - Trimethoxysilyl ethyl -2 - As compared with the pyridine thin film, it means that more sufficient adhesion of Co metal thin film is shown.

[0128] In case example 34 this example prepares the front face which can be metalized by the approach of this invention, in order to give an adhesion operation, it illustrates that it is possible to use an organic titanate ingredient.

[0129] Kenrich Petrochemicals and chemical formula $\text{HC}(\text{CH}_3)_2 \text{ OTi}[\text{O}(\text{CH}_2)_2 \text{ NH}(\text{CH}_2)_2 \text{ NH}]_2$ which come to

hand from Inç. (Bayonne, NJ) 2-pro PANORATO - Tris (3 6 - diazo)-hexano rato The adhesion/chelating agent which is titanium (IV) and (being referred to as "UTF-44" on these specifications) were used. 100 It is 3.7 g in the 250 mL measuring flask into which the 2-propanol of mL was put. UTF-44 were dissolved and the surface treatment solution was prepared by diluting with 2-propanol to the marked line. From [by the "standard defecation approach" / two or more] the U.S. The oxide silicon wafer of n mold was defecated and it was immersed into this solution. It heated at 60 degrees C, having placed the solution containing those wafers on the hot plate, and having applied for 60 minutes. That solution was still transparent the inside of this time amount. Took out the processed wafer, washed twice in 2-propanol, and it was made to dry under nitrogen, and calcinated for 3 minutes by 120 ** on the hot plate. The 16-degree contact angle was acquired on the newly prepared wafer. The contact angle increased slowly with time amount, and reached the value of 22 degrees about 16 hours after baking of those wafers.

[0130] It is a 2 chlorination screw in toluene about one of the UTF-44 covering wafers which made such and were prepared. (benzonitrile) It processed for 60 minutes with the saturated solution of palladium (II). The wafer was washed twice in toluene and dried under nitrogen. To the wafer of the pure null which is not covered with UTF-44, the same processing was added and it was used as contrast criteria. It was immersed for 4 minutes during "25%Co metalization bath", and both wafers were washed twice in distilled water, and were dried under nitrogen. Alternative metalization of a UTF-44 covering wafer is a 2 chlorination screw. (benzonitrile) It accepted as mirror-like Co metal plating by the homogeneity covering the whole wafer area in contact with palladium (II) / toluene solution.

[0131] Example 35 this example illustrates that it is possible to use a catalyst water solution and to carry out the catalyst of the UTF-44 thin film of an example 34 for Co metalization.

[0132] The UTF-44 covering wafer prepared as explained by the example 34, and the pure contrast criteria wafer of a null which is not covered with UTF-44 were processed for 60 minutes with the catalyst solution 1 from an example 28. Those wafers were washed twice in distilled water, and it was immersed for 7 minutes during "25%Co metalization bath" after that. The UTF-44 covering wafer covered the whole area in contact with a solution 1, was uniform and was metalized as mirror-like Co metal plating. Rinsing and the Scotch (trademark) tape adherence test performed to that metal thin film after desiccation under nitrogen proved the perfect adhesion of Co metal to that base, and this result was the same as the result explained in the example 33.

[0133] Example 36 this example illustrates that metalization of the lipid capillary fine structure is possible by processing of this invention.

[0134] 1 2-screw-(10, 12-TORIKOSA G noil)-sn - Glycero -3 - Phosphoryl - The homogeneity crystallizing method from ethanol/water as indicated by a choline lipid (DC23PC; JP Laboratories, Inc., Piscataway, NJ) and U.S. Pat. No. 4,911,981 used on these specifications (homogeneous crystallization technique) It used and the capillary used by this example was grown up. Before use, those capillaries were dialyzed with water.

[0135] In order to remove superfluous water, gravity filtration of the underwater capillary suspended solid was carried out. The damp white capillary was put in in the beaker, and further, in order to distribute the capillary, it added, mixing the activity catalyst solution of an example 12 calmly. in order to maintain the suspension of a capillary for the mixture - the time -- **** stirring -- while carrying out -- 1.5 It was left [time amount]. After that, gravity filtration of the mixture was carried out, and further, the capillary was rinsed calmly and completely until the wash water drained became colorlessness. After that, the capillary of the yellow obtained as a result - a beige color was made to suspend in the water of 20 mL, "50%Co metalization bath" of 20mL was added, and the mixture was stirred. Metalization was continued without additional mixing for 25 minutes. Between this time amount H2 Emission was accepted. The metalization solution was carefully sampled with the pipet, and the metalized capillary was washed out at the container pars basilaris ossis occipitalis with water. After continuing at a night and leaving it underwater, the agglomeration of a capillary was not accepted at all. The capillary with which Co plating of the gray - the black was carried out wore the MAG. By the microscopic inspection (403 x expansion), the whole surface area of a capillary was covered and metalization of the amount of fixed within the limits was accepted. The contrast criteria batch of the capillary which is not processed with a metalization catalyst was not metalized when it exposed to Co metalization solution.

[0136] The above-mentioned explanation of this invention should be mere instantiation of this invention, therefore please understand that it is possible to make the deformation and partial modification, without deviating from the thought and the range of this invention as explained by the claim of this specification.

[Translation done.]